

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 2 月 19 日 (19.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/015170 A1

(51) 国際特許分類: C23C 28/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010114

(22) 国際出願日: 2003 年 8 月 8 日 (08.08.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

|               |                              |    |
|---------------|------------------------------|----|
| 特願2002-231954 | 2002 年 8 月 8 日 (08.08.2002)  | JP |
| 特願2002-357210 | 2002 年 12 月 9 日 (09.12.2002) | JP |
| 特願2003-117353 | 2003 年 4 月 22 日 (22.04.2003) | JP |
| 特願2003-125548 | 2003 年 4 月 30 日 (30.04.2003) | JP |
| 特願2003-125517 | 2003 年 4 月 30 日 (30.04.2003) | JP |
| 特願2003-125549 | 2003 年 4 月 30 日 (30.04.2003) | JP |
| 特願2003-125519 | 2003 年 4 月 30 日 (30.04.2003) | JP |
| 特願2003-125550 | 2003 年 4 月 30 日 (30.04.2003) | JP |

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社神戸製鋼所 (KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO) [JP/JP]; 〒651-8585 兵庫県 神戸市中央区 脇浜町2丁目10番26号 Hyogo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小原 利光 (KOHARA, Toshimitsu) [JP/JP]; 〒676-8670 兵庫県 高砂市 荒井町 新浜2丁目3番1号 株式会社神戸製鋼所高砂製作所内 Hyogo (JP). 碓賀充 (IKARI, Yoshimitsu) [JP/JP]; 〒676-8670 兵庫県 高砂市 荒井町 新浜2丁目3番1号 株

式会社神戸製鋼所高砂製作所内 Hyogo (JP). 玉垣 浩 (TAMAGAKI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒676-8670 兵庫県 高砂市 荒井町 新浜2丁目3番1号 株式会社神戸製鋼所高砂製作所内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 小谷 悦司, 外 (KOTANI, Etsuji et al.); 〒530-0005 大阪府 大阪市北区 中之島2丁目2番2号ニチメンビル2階 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING ALUMINA COATING COMPOSED MAINLY OF  $\alpha$ -TYPE CRYSTAL STRUCTURE, ALUMINA COATING COMPOSED MAINLY OF  $\alpha$ -TYPE CRYSTAL STRUCTURE, LAMINATE COATING INCLUDING THE ALUMINA COATING, MEMBER CLAD WITH THE ALUMINA COATING OR LAMINATE COATING, PROCESS FOR PRODUCING THE MEMBER, AND PHYSICAL EVAPORATION APPARATU(54) 発明の名称:  $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜の製造方法、 $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜と該アルミナ皮膜を含む積層皮膜、該アルミナ皮膜または該積層皮膜で被覆された部材とその製造方法、および物理的蒸着装置(57) Abstract: A process for producing an alumina coating composed mainly of  $\alpha$ -type crystal structure especially excelling in heat resistance, comprising (1) providing a laminate coating including a hard coating composed of a metal component containing Al and Ti as unavoidable elements and a compound of B, C, N, O, etc., oxidizing the hard coating to thereby form an oxide-containing layer, and forming an alumina coating composed mainly of  $\alpha$ -type crystal structure on the oxide-containing layer. Alternatively, the process comprises (2) forming a hard coating composed of a metal whose standard free energy for oxide formation is greater than that of aluminum and a compound of B, C, N, O, etc., oxidizing the surface of the hard coating to thereby form an oxide-containing layer, and forming an alumina coating while being accompanied by reduction of the oxide at the surface of the oxide-containing layer.(57) 要約: 特に耐熱性に優れた $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜を製造する方法であって、①AlとTiを必須とする金属成分とB、C、N、O等との化合物をからなる硬質皮膜を有する積層皮膜において、該硬質皮膜を酸化することによって酸化物含有層を形成し、該酸化物含有層上に $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を形成する方法や、②酸化物生成の標準自由エネルギーがアルミニウムより大きい金属とB、C、N、O等との化合物からなる硬質皮膜を形成した後、該硬質皮膜の表面を酸化して酸化物含有層を形成し、次いで該酸化物含有層表面における酸化物の還元を伴いながらアルミナ皮膜を形成する方法を提供する。

WO 2004/015170 A1

## 明細書

$\alpha$  型結晶構造主体のアルミナ皮膜の製造方法、 $\alpha$  型結晶構造主体のアルミナ皮膜と該アルミナ皮膜を含む積層皮膜、該アルミナ皮膜または該積層皮膜で被覆された部材とその製造方法、および物理的蒸着装置

## 技術分野

本発明は、 $\alpha$  型結晶構造主体のアルミナ皮膜の製造方法、および該 $\alpha$  型結晶構造主体のアルミナ皮膜と該アルミナ皮膜を含む積層皮膜、該アルミナ皮膜または該積層皮膜で被覆された部材とその製造方法、更にはこれらの製造に用いる物理的蒸着装置に関するものである。

詳細には、切削工具、摺動部材、金型等の如き耐摩耗部材に被覆される耐摩耗性及び耐熱性に優れた $\alpha$  型結晶構造主体のアルミナ皮膜を、上記切削工具や摺動部材等の基材の特性を損なうことのない低温条件で形成することのできる有用な製造方法と、得られた $\alpha$  型結晶構造主体のアルミナ皮膜および該 $\alpha$  型結晶構造主体のアルミナ皮膜を含む積層皮膜、該アルミナ皮膜や該積層皮膜の被覆された部材とその製造方法、更には、切削工具、摺動部材、金型の如き耐摩耗部材に適用される耐摩耗性及び耐熱性に優れた上記アルミナ皮膜の様な酸化物系硬質皮膜を切削工具や摺動部材等の基材の表面に形成するための物理的蒸着装置に関するものである。

また、本発明は、耐摩耗性に優れた立方晶窒化硼素（以下、「cBN」と略記することがある）焼結体を基材とし、この基材上に耐酸化性にすぐれた $\alpha$  型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を製造するための有用な方法、およびこうした皮膜を形成して耐摩耗性・耐

酸化性に優れたものとした表面被覆部材、およびこのような表面被覆部材の製造するための有用な方法等に関するものでもある（以下、これらの方法を単に「本発明法」ということがある）。

- 尚、本発明の $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜は、上記した様々な用途の部材に適用できるが、以下では代表例として切削工具に適用する場合を中心に説明を進める。

### 背景技術

- 一般に、優れた耐摩耗性や摺動特性が求められる切削工具や摺動部材として、高速度鋼製や超合金製等の基材表面に、チタン窒化物やチタンアルミニウム窒化物等の硬質皮膜が、物理蒸着法（以下、PVD法という）や化学蒸着法（以下、CVD法という）等の方法で形成されたものが用いられている。

- 特に切削工具として使用する場合、前記硬質皮膜には耐摩耗性と耐熱性（高温での耐酸化性）が特性として要求されるので、該両特性を有するものとして、特にチタンアルミニウム窒化物（TiAlN）が、切削時の刃先温度が高温となる超硬工具等への被覆材料として近年多く使用されている。この様にTiAlNが優れた特性を発揮するのは、皮膜に含まれるアルミニウムの作用により耐熱性が向上し、800℃程度の高温まで安定した耐摩耗性と耐熱性を維持できるからである。該TiAlNとしては、TiとAlの組成比の異なる様々なものが使用されているが、その大半は、上記両特性を備えたTi：Alの原子比が50：50～25：75のものである。

- ところで切削工具等の刃先は、切削時に1000℃以上の高温となる場合がある。この様な状況下、上記TiAlN膜のみでは十分な耐熱性を確保できないため、例えば、特許第2742049号公

報に示されるように、TiAlN膜を形成した上に、更にアルミナ層を形成して耐熱性を確保することが行われている。

アルミナは、温度によって様々な結晶構造をとるが、いずれも熱的に準安定状態にある。しかし、切削工具の如く切削時における刃先の温度が、常温から1000℃以上にわたる広範囲で著しく変動する場合には、アルミナの結晶構造が変化し、皮膜に亀裂が生じたり剥離する等の問題を生じる。ところが、CVD法を採用し、基材温度を1000℃以上に高めることによって形成される $\alpha$ 型結晶構造（コランダム構造）のアルミナだけは、一旦形成されると、以後の温度に関係なく熱的に安定な構造を維持する。したがって、切削工具等に耐熱性を付与するには、 $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ皮膜を被覆することが有効な手段とされている。

しかしながら、上述した通り $\alpha$ 型結晶構造のアルミナを形成するには、基材を1000℃以上にまで加熱しなければならないため、適用できる基材に限られる。基材の種類によっては、1000℃以上の高温にさらされると軟質化し、耐摩耗部材用基材としての適性が失われる可能性が生じるからである。また、超硬合金の様な高温用基材であっても、この様な高温にさらされると変形等の問題が生じる。また、耐摩耗性を発揮する膜として基材上に形成されたTiAlN膜等の硬質皮膜の実用温度域は一般に最高で800℃程度であり、1000℃以上の高温にさらされると、皮膜が変質し、耐摩耗性が劣化するおそれがある。

この様な問題に対し、特開平5-208326号公報には、上記アルミナと同レベルの高硬度を有する $(Al, Cr)_2O_3$ 混合結晶が、500℃以下の低温域で得られた旨報告されている。しかしながら、被削材が鉄を主成分とするものである場合、前記混合結晶



皮膜の表面に存在する Cr が、切削時に被削材中の鉄と化学反応を起こし易いため、皮膜の消耗が激しく寿命を縮める原因となる。

また、O. Zywitzki, G. Hoetzschi らは、「Surf. Coat. Technol.」

( 86-87 1996 p. 640-647) で、高出力(11-17 kW)のパルス

5 電源を用いて反応性スパッタリングを行うことで、750℃で $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ皮膜を形成できた旨報告している。しかし、この方法で $\alpha$ 型結晶構造のアルミナを得るには、パルス電源の大型化が避けられない。

この様な問題を解決した技術として、特開 2002-53946  
10 号公報には、格子定数が 4.779 Å以上 5.000 Å以下で、膜厚が少なくとも 0.005  $\mu$ mであるコランダム構造( $\alpha$ 型結晶構造)の酸化物皮膜を下地層とし、該下地層上に $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ皮膜を形成する方法が開示されている。上記酸化物皮膜の成分は、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ 又は $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ のい  
15 ずれかであることが好ましく、該酸化物皮膜の成分が $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ である場合には、 $(\text{Fe}_x, \text{Cr}_{(1-x)})_2\text{O}_3$ (ただし、 $x$ は $0 \leq x \leq 0.54$ )を採用することがより好ましく、また、該酸化物皮膜の成分が $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ である場合には、 $(\text{Al}_y, \text{Cr}_{(1-y)})_2\text{O}_3$ (ただし、 $y$ は $0 \leq y \leq 0.90$ )を採用することがよ  
20 り好ましいと示されている。

また、上記特開 2002-53946号公報には、硬質皮膜として Ti、Cr、Vよりなる群から選択される1種以上の元素と Alとの複合窒化皮膜を形成した上に、中間層として $(\text{Al}_z, \text{Cr}_{(1-z)})\text{N}$ (ただし、 $z$ は $0 \leq z \leq 0.90$ )からなる皮膜を形成し、  
25 さらに該皮膜を酸化処理してコランダム構造( $\alpha$ 型結晶構造)の酸化物皮膜を形成した後に、該酸化物皮膜上に $\alpha$ 型アルミナを形成す

ることが有用である旨示されており、この方法によれば、低温の基材温度で $\alpha$ 型結晶構造のアルミナが形成できるとされている。

しかし上記方法では、 $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ皮膜を形成するにあたり、例えばCrN皮膜を形成し、該CrN皮膜を酸化してコランダム構造（ $\alpha$ 型結晶構造）を有するCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を中間膜として別途形成しなければならないため、積層皮膜の形成効率を高めるうえでは、なお改善の余地が残されている。また、中間膜として形成されたCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>や（CrN+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）等のCr含有皮膜は、切削工具用として汎用されている材料でないため、切削性能の低下が懸念される。従って、切削性能を高める観点からも改善の余地を残すものと考えられる。

本発明はこの様な観点から、耐摩耗性および耐熱性に優れた、 $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜や該 $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜を有する積層皮膜を、基材や硬質皮膜の特性の劣化や変形を抑制し、かつ装置負荷の少ない比較的低温条件下で、中間膜を介さず効率よく形成することのできる有用な方法や、この様な方法で得られる耐摩耗性および耐熱性に優れた積層皮膜、更には該積層皮膜（該 $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜）の被覆された工具（部材）を実現すべく検討を行った。

また、上記の方法で得られるアルミナ皮膜は、 $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナであるが、X線回折パターンを詳細に観察すると、 $\gamma$ 型等の $\alpha$ 型以外の結晶構造のアルミナを示す回折ピークが観察される場合があった。更に、ほぼ $\alpha$ 型結晶構造のみからなるアルミナ皮膜が得られた場合であっても、該皮膜表面をSEM（scanning electron microscope）で観察すると、アルミナ結晶粒間の空隙が大きい場合や、該結晶粒のサイズが不均一である場合があった。従

って、より確実に耐摩耗性及び耐熱性に優れたアルミナ皮膜を得るには、更なる改善を要するものと考えられる。

本発明では、この様な観点から、 $\alpha$ 型結晶構造以外の結晶相の生成が抑制され、かつアルミナ結晶粒がより微細かつ均一である耐摩  
5 耗性及び耐熱性に優れたアルミナ皮膜を、上記切削工具や摺動部材等の基材の特性を損なうことのない低温条件で形成するための有用な方法を提供すべく検討を行った。

更に、上記従来法では、比較的低温の基板温度で結晶性の $\alpha$ アルミナが形成できるが、中間層として皮膜を酸化処理を行った場合に  
10 特定の格子定数を有するコランダム構造の酸化物を形成できる窒化物皮膜に限定する必要があるという不都合に加えて、中間層がCrNに代表される安定な窒化物であるが故に、酸化工程に高温や長時間を酸化処理を要するという不都合がある。従って、より短時間で酸化処理を行うには、更なる検討が必要である。

この様な観点から、中間層を構成する金属元素を、特定の格子定  
15 数構造を有する酸化物を形成する金属元素に限定することなく、且つ比較的低温で短時間に酸化工程を行うことが可能な、 $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を製造するための有用な方法、およびこうしたアルミナ皮膜を被覆した部材、並びに該アルミナ皮膜被覆  
20 部材を製造するために有用な方法を提供すべく検討を行った。

更には、様々な種類の基材上に、特定の中間層を形成することなく、耐摩耗性及び耐熱性に優れた $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜を形成することのできる有用な方法、および該アルミナ皮膜で被覆された部材およびその製造方法を提供することも目的に検討を行っ  
25 た。

本発明では更に、上記の通り、硬質皮膜として多く利用される

TiAlN系やTiN, TiCNのような硬質皮膜上に、特別な中間層等をはさまずとも $\alpha$ アルミナを形成する方法に加えて、これを実現するための装置構成についても研究開発を行った。

ところで、切削工具には、上述の通り優れた耐摩耗性や耐熱性が要求されるのであるが、こうした切削工具に用いられる素材としては、超合金、高速度鋼、cBN等が知られており、こうした素材（基材）の表面に更に各種硬質皮膜を形成したものの切削工具として広く使用されている。

上記した各種の素材のうちで、cBNは他の素材に比べて強度や耐摩耗性の点で優れているといわれているが、こうしたcBNを用いるものとして、例えば特開昭59-8679号公報（特許請求の範囲等）のような技術が知られている。この技術では、TiCやTiN或はTiCN、更には $Al_2O_3$ やWC、 $TiB_2$ 等で構成されたセラミックス結合相が20～50体積%を占め、残りが実質的にcBN分散相からなる組成を有するcBN焼結体基材の表面に、物理蒸着法（PVD法）や化学蒸着法（CVD法）を適用して、Tiの炭化物、窒化物、炭・窒化物、炭酸化物および炭窒酸化物、並びに酸化アルミニウムのうちの1種の単層または2種以上の複層からなる硬質被覆層を5～20 $\mu m$ の平均層厚で形成してなる表面被覆cBN基セラミックス製切削工具が提案されており、この工具は高硬度焼入鋼や鋳鉄などの切削加工に用いられている。

切削工具の特性は工具基材とその表面に形成される硬質皮膜との適切な組み合わせによって決定されるといえるが、こうした観点からcBN焼結体を基材としたときの被覆材料として最も魅力的であるのは、酸化アルミニウム（ $Al_2O_3$ ：アルミナ）皮膜である。

これは、高温下での耐塑性変形性に優れたcBN焼結体を基材とし、

化学的安定性に優れる  $Al_2O_3$  皮膜を密着力良く被覆することによって、高温・高負荷下での耐摩耗性、特に耐クレータ性に優れる被覆部材が構成でき、こうした特性が要求される切削工具等への適用に適していると考えられるからである。

5      こうした観点から、これまでも c B N 焼結体基材へのアルミナ皮膜形成に関する技術が様々提案されている。例えば特開 2 0 0 0 - 4 4 3 7 0 号公報（特許請求の範囲等）には、鉄系材料の高硬度難削材切削および高速・高能率切削を図るべく、耐摩耗性、特に耐クレーター摩耗性に優れる切削工具を提供することを目的に、 c B  
10    N 焼結体基材における切削に関与する表面の少なくとも一部に 1 層以上の  $Al_2O_3$  層を形成した工具が提案されている。この焼結体基材は c B N 分散相を 2 0 ~ 9 9 体積%、平均粒径  $1 \mu m$  以下の  $Al_2O_3$  を結合相として 1 . 0 ~ 1 0 体積%未満を含み、その基材上にアルミナ皮膜が厚さ 0 . 5 ~ 5 0  $\mu m$  程度で形成されたものである。  
15    また、  $Al_2O_3$  皮膜は、厚さが 0 . 5 ~ 2 5  $\mu m$  の場合には、平均結晶粒径を 0 . 0 1 ~ 4  $\mu m$  に、厚さが 2 5 超 ~ 5 0  $\mu m$  の場合には、平均結晶粒径を 0 . 0 1 ~ 1 0  $\mu m$  に制御するのが有効であることも開示されている。

一方、金属加工のためのコーティングされた c B N 切削工具に関する技術として、例えば特表 2 0 0 2 - 5 4 3 9 9 3 号公報（特許請求の範囲等）には、焼結炭化物支持体を伴うまたは伴わない 1 若しくは複数の c B N 焼結体からなる工具であって、コーティング層は 1 または複数の耐熱性化合物の層で構成されており、この層のうちの少なくとも 1 つの層は、粒度が 0 . 1  $\mu m$  未満の微粒結晶質  $\gamma$   
20    相アルミナからなるものが開示されている。そしてこのアルミナ層は、 4 5 0 ~ 7 0 0  $^{\circ}C$  の基材温度において、 2 極パルス D M S （デ  
25

ュアルマグネトロンスパッタリング) 技術によって堆積させるものである。

或は、同様の c B N 切削工具に関する技術として、例えば特表 2 0 0 2 - 5 4 3 9 9 7 号公報 (特許請求の範囲等) には、同様の構成の工具であるが、皮膜としての  $\gamma$  相アルミナは、プラズマ活性化化学気相堆積 (P A C V D) で堆積させることを特徴とするものが開示されている。そしてこの技術では、コーティングする工具基材を固定して電氣的に接続した 2 つの電極の間に 2 極パルス直流電圧を適用することによって、プラズマをもたらしている。

アルミナ皮膜形成について、これまで提案された各種技術においても以下のような問題がある。即ち、前記特表 2 0 0 2 - 5 4 3 9 9 3 号公報 (特許請求の範囲等) や特表 2 0 0 2 - 5 4 3 9 9 7 号公報 (特許請求の範囲等) の技術で形成されるアルミナ皮膜は  $\gamma$  型結晶構造を有するアルミナ ( $\gamma$  アルミナ) であるが、この  $\gamma$  アルミナは、各種の結晶形態が存在するアルミナの中で準安定な結晶形態であるので、皮膜が高温環境に曝されると本質的に安定な  $\alpha$  型結晶構造のアルミナ ( $\alpha$  アルミナ) に変態することがあり、この変態に伴って皮膜に亀裂が生じたり皮膜剥離が発生したりする恐れがある。こうしたことから、高速切削化の傾向にある近年の切削加工には十分に対応できない。

これに対して、前記特開 2 0 0 0 - 4 4 3 7 0 号公報 (特許請求の範囲等) に示された技術では、形成されるアルミナ皮膜として  $\alpha$  型結晶構造を有するアルミナも含まれており、この結晶形態であれば前記のような問題は生じない。しかしながら、この技術では皮膜を形成する c B N 焼結体中の結合相の組成が限定されることになる。また、この技術で  $\alpha$  アルミナ皮膜を形成する方法としては、C V D

法が示されているが、こうした方法では皮膜形成時の基板温度は 1000℃を超える高温雰囲気となり、このような高温では基材の cBN 焼結体が過熱されて、hBN 相へ変態する可能性があり、好ましくない事態を招くことになる。

- 5 この様な観点から、本発明者らは、cBN 焼結体基材への  $\alpha$  型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を、CVD 法のような高温によることなく、また cBN 焼結体の組成を特定しなくても形成することのできるアルミナ皮膜の製造方法、およびこうしたアルミナ皮膜を被覆した部材、並びに該アルミナ被覆部材を製造するための有用な  
10 方法についても検討を行った。

## 発明の開示

### <第 1 の態様について>

- 耐摩耗性および耐熱性に優れた  $\alpha$  型結晶構造主体のアルミナ皮膜  
15 を有する積層皮膜を得るための手段として、次の様な手段がある。

- 本発明の積層皮膜として、Al と Ti を必須とする金属成分と B、C、N、O 等との化合物からなる硬質皮膜を有する積層皮膜において、該硬質皮膜を酸化することによって形成される酸化物含有層と、該酸化物含有層上に形成される  $\alpha$  型結晶構造を主体とするアルミナ  
20 皮膜を有するものとする（以下、「第 1 ①の態様」ということがある）。

前記酸化物含有層は、最表面側が実質的にアルミナからなるものであることが好ましく、また前記硬質皮膜は、TiAlN からなるものを特に好ましい形態とする。

- 25 また前記 Al と Ti を必須とする金属成分と B、C、N、O 等との化合物からなる硬質皮膜として、Al および Ti と、IVa 族

(Ti 除く)、V a 族、V I a 族および S i よりなる群から選択される少なくとも 1 種の元素とを必須成分とする窒化物、炭化物、炭窒化物、ほう化物、窒酸化物、または炭窒酸化物からなるものを用いてもよく、この場合、特に T i A l C r N からなるものを用いるのが好ましい。

更に本発明は、A l を必須とする金属成分と B、C、N、O 等との化合物からなる硬質皮膜を有する積層皮膜であって、該硬質皮膜を酸化することによって形成される最表面側が実質的にアルミナからなる酸化物含有層と、該酸化物含有層上に形成される  $\alpha$  型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を有するところに特徴を有する積層皮膜としてもよい（以下、「第 1 ②の態様」ということがある）。

前記 A l を必須とする金属成分と B、C、N、O 等との化合物からなる硬質皮膜としては、A l と、I V a 族、V a 族、V I a 族および S i よりなる群から選択される少なくとも 1 種の元素とを必須成分とする窒化物、炭化物、炭窒化物、ほう化物、窒酸化物、または炭窒酸化物からなるものを用いるのがよい。

また、前記酸化物含有層上に形成されるアルミナ皮膜は、 $\alpha$  型結晶構造が 70 % 以上であるものがよい。

本発明では、この様な積層皮膜が表面に形成された積層皮膜被覆工具も保護対象に包含する。

更に本発明は、上記第 1 ①または第 1 ②の態様で  $\alpha$  型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を有する積層皮膜に加えて、前記硬質皮膜を形成した後、該硬質皮膜の表面を酸化して酸化物含有層を形成し、その後、該酸化物含有層上に  $\alpha$  型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を形成するところに特徴を有する該  $\alpha$  型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜または積層皮膜の製造方法も規定する。



前記酸化物含有層の形成は、酸化性ガス含有雰囲気下で基板温度を650～800℃に保持して行うことが好ましく、また、前記 $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜の形成は、PVD法で行うことが好ましい。尚、この酸化処理時における「基板温度」とは超硬合金製や炭素鋼製、工具鋼製等の基材および該基材上に形成された硬質皮膜の温度をいうものとする（以下同じ）。

前記酸化物含有層の形成と、前記 $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜の形成は、生産性向上の観点から同一装置内で行うことが好ましく、より好ましくは前記硬質皮膜の形成、前記酸化物含有層の形成、および前記 $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜の形成の全てを同一装置内で行うのがよい。

また本発明は、 $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜の形成された積層皮膜を得るべく、次の方法を規定するものでもある。即ち、金属化合物からなる硬質皮膜上にアルミナ皮膜の形成された積層皮膜を製造する方法であって、酸化物生成の標準自由エネルギーがアルミニウムより大きい金属とB、C、N、O等との化合物（例えば、窒化物、炭化物、炭窒化物、ほう化物、窒酸化物、または炭窒酸化物）からなる硬質皮膜を形成した後、該硬質皮膜の表面を酸化して酸化物含有層を形成し、次いで該酸化物含有層表面における酸化物の還元を伴いながら、 $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を形成するところに特徴を有する方法である（以下、「第1③の態様」ということがある）。

前記酸化物生成の標準自由エネルギーがアルミニウムより大きい金属としてはTiを用いるのがよく、この場合、前記硬質皮膜として、TiN、TiCおよびTiCNよりなる群から選択される1層または2層以上の積層を形成するのがよい。

更に、前記硬質皮膜と基材もしくは硬質皮膜同士の接合界面に、接合される両素材構成元素の組成傾斜層を形成すると、基材と硬質皮膜や硬質皮膜同士の密着性等を高めることができるので望ましい。

この様に硬質皮膜として、酸化物生成の標準自由エネルギーがアルミニウムより大きいTiを金属成分とする硬質皮膜を用いる場合、  
5 積層皮膜（ $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜）の製造方法として、該硬質皮膜の表面を酸化し、チタン酸化物含有層を形成した後、該層表面のチタン酸化物の還元を伴いながらアルミナ皮膜を形成するのがよく、具体的には、前記酸化物含有層（前記チタン酸  
10 化物含有層）として $TiO_2$ 含有層を形成した後、アルミナ形成において該層表面の $TiO_2$ の $Ti_3O_5$ への還元を伴いながらアルミナ皮膜を形成することが好ましい。

前記酸化物含有層の形成は、酸化性ガス含有雰囲気下で基板温度を650～800℃に保持して行うことが好ましく、前記 $\alpha$ 型結晶  
15 構造を主体とするアルミナ皮膜の形成は、PVD法で行うことが好ましい。

また、上記方法においても、前記酸化物含有層の形成と、前記 $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜の形成は、生産性向上の観点から同一装置内で行うことが好ましく、より好ましくは前記硬質皮  
20 膜の形成、前記酸化物含有層の形成、および前記 $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜の形成の全てを同一装置内で行うのがよい。

本発明では、上記第1③の態様で製造された積層皮膜であって、金属化合物からなる硬質皮膜上に $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜が形成されていることを特徴とする耐摩耗性と耐熱性に優れた積層皮膜と、該積層皮膜が表面に形成された耐摩耗性および耐熱  
25 性に優れた積層皮膜被覆工具も保護対象に包含する。

＜第 2 の態様について＞

$\alpha$  型結晶構造主体のアルミナ皮膜を製造する別の方法として、基材（基材上に予め下地皮膜が形成されたものを含む）上に  $\alpha$  型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を製造する方法であって、アルミナの成膜工程前に下記（a）～（c）の少なくともいずれかの皮膜を形成した後、その表面を酸化処理し、その後にアルミナ皮膜を形成する点に要旨を有する製造方法を規定する（以下、「第 2 の態様」ということがある）。

（a）純金属または合金からなる皮膜

（b）窒素、酸素、炭素若しくは硼素を固溶する金属主体の皮膜

（c）化学量論的組成に対して不十分な窒素、酸素、炭素若しくは硼素を含む金属窒化物、酸化物、炭化物若しくは硼化物からなる皮膜。

この発明において、前記酸化処理は、真空チャンバ内の酸化性ガス雰囲気下で基材温度を 650～800℃に保持して行うことが好ましい。

また、基材（基材上に予め下地皮膜が形成されたものを含む）上に  $\alpha$  型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜が形成された被覆部材であって、基材表面には、上記（a）～（c）の少なくともいずれかの皮膜が中間層として形成されると共に、該中間層の表面側に酸化物含有層および  $\alpha$  型結晶構造主体のアルミナ皮膜が順次形成されている点に要旨を有する被覆部材も規定する。

こうした被覆部材を製造するに当たっては、

（I）基材上に、上記（a）～（c）の少なくともいずれかの皮膜を中間層として形成する工程、該中間層表面を酸化処理する工程、次いで  $\alpha$  型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を形成する工程を、

同一成膜装置内で順次実施すること、或は、

(II) 基材上に下地皮膜を形成する工程、該下地皮膜表面に上記  
(a) ~ (c) の少なくともいずれかの皮膜を中間層として形成す  
る工程、該中間層表面を酸化処理する工程、次いで $\alpha$ 型結晶構造を  
5 主体とするアルミナ皮膜を形成する工程を、同一成膜装置内で順次  
実施することが有用である。

### <第3の態様について>

本発明では、c B N 焼結体を基材として、 $\alpha$ 型結晶構造主体のアル  
ミナ皮膜を形成する方法も規定する（以下、「第3の態様」とい  
10 うことがある）。該製造方法は、結合相と立方晶窒化硼素分散相か  
らなるc B N 焼結体基材上に、 $\alpha$ 型結晶を主体とするアルミナ皮膜  
を製造する方法であって、c B N 焼結体基材表面を酸化処理し、そ  
の後にアルミナ皮膜を形成する点に要旨を有する。

この方法において、前記c B N 焼結体中の結合相としては、T i  
15 C, T i N, T i C N, A l N, T i B<sub>2</sub> およびA l<sub>2</sub> O<sub>3</sub> よりなる  
群から選ばれる1種以上を含むものが挙げられる。

また前記酸化処理は、酸化性ガス酸化雰囲気下で基材温度を6 5  
0 ~ 8 0 0 °C に保持して行うことが好ましく、前記 $\alpha$ 型結晶構造を  
主体とするアルミナ皮膜の形成は、基材温度を6 5 0 ~ 8 0 0 °C と  
20 してP V D 法を適用して行うことが好ましい。

本発明は、 $\alpha$ 型結晶を主体とするアルミナ皮膜を被覆した被覆部  
材も規定する。該被覆部材とは、結合相と立方晶窒化硼素分散相か  
らなるc B N 焼結体基材上に、 $\alpha$ 型結晶を主体とするアルミナ皮膜  
を被覆した被覆部材であって、c B N 焼結体とアルミナ皮膜との界  
25 面には、酸化物含有層が介在されたものである点に要旨を有するも  
のである。

こうした被覆部材において、前記結合相は、TiC, TiN, TiCN, AlN, TiB<sub>2</sub>およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>よりなる群から選ばれる1種以上を含むものであることが好ましく、該結合相は、焼結体全体に対して1～50体積%含むものであることが好ましい。

- 5      また、上記被覆部材の表面に形成されたα型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜は、圧縮の残留応力を有するものとなる。

上記部材を製造するに当たっては、cBN焼結体基材の表面を酸化処理する工程と、α型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を形成する工程を、同一成膜装置内で順次実施することが好ましい。

10      <第4の態様について>

- 本発明は、α型結晶構造主体のアルミナ皮膜の製造方法として、次の方法も規定する。即ち、基材（基材上に予め下地皮膜が形成されたものを含む。以下同じ）上にα型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を形成する方法であって、基材表面にガスイオンボンバード
- 15      処理を施した後に、表面を酸化処理し、その後、酸化処理表面上にアルミナ皮膜を形成するところに要旨を有する方法である（以下、「第4の態様」ということがある）。

前記基材としては、鋼材、超硬合金、サーメット、cBN焼結体、またはセラミックス焼結体を用いるのがよい。

- 20      また、下地皮膜が形成されたものを基材として使用する場合には、該下地皮膜として、周期律表の4a族、5a族および6a族の元素、Al、Si、Fe、Cu並びにYよりなる群から選択される1種以上の元素とC、N、B、Oの中の1種以上の元素との化合物、またはこれら化合物の相互固溶体、のいずれか1種以上が形成されたもの
- 25      を用いることが推奨される。

前記ガスイオンボンバード処理は、真空チャンバー内においてガ

スプラズマ中で基材に電圧を印加して行うのがよく、前記酸化処理は、酸化性ガス含有雰囲気下で基材温度を650～800℃に保持して行うのがよい。

本発明は、上記α型結晶構造主体のアルミナ皮膜で被覆された部  
5 材の製造方法も規定するものであって、該方法は、

①基材上に下地皮膜を形成する工程、

②該下地皮膜表面にガスイオンボンバード処理を施す工程、

③ガスイオンボンバード処理後の下地皮膜表面を酸化処理する工程、

10 ④次いでα型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を形成する工程を、同一装置内で順次実施するところに特徴を有する。

前記下地皮膜としては、Ti(C, N)、Cr(C, N)、TiAl(C, N)、CrAl(C, N)およびTiAlCr(C, N)よりなる群から選択される1種以上を形成するのが好ましい。前記  
15 Ti(C, N)、Cr(C, N)、TiAl(C, N)、CrAl(C, N)、TiAlCr(C, N)は、Ti、Cr、TiAl、CrAl、またはTiAlCrの、それぞれの炭化物、窒化物または炭・窒化物を示す（以下同じ）。

<第5の態様について>

20 更に本発明は、α型結晶構造主体のアルミナ皮膜の製造方法として、基材（基材上に予め下地皮膜が形成されたものを含む）上にα型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を形成する方法であって、基材表面にメタルイオンボンバード処理を施した後、表面を酸化処理し、その後にアルミナ皮膜を形成するところに要旨を有する方法を  
25 規定する（以下、「第5の態様」ということがある）。

前記メタルイオンボンバード処理は、真空チャンバー中で基材に

電圧を印加しつつ金属プラズマを発生させて行えばよく、また、前記酸化処理は、酸化性ガス含有雰囲気下で基材温度を650～800℃に保持して行うのがよい。

5 前記金属プラズマとして、CrまたはTiのプラズマを真空アーク蒸発源から発生させるのがよい。

本発明は、上記第5の態様で形成される $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜で被覆された部材についても規定する。該部材は、基材（基材上に予め下地皮膜が形成されたものを含む）上に $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜が形成された部材であって、基材表面  
10 近傍は、メタルイオンボンバード処理に使用した金属が表層側に行くにつれて高濃度となる濃度勾配層であり、該濃度勾配層の表面側に、酸化物含有層および $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜が順次形成されているところに特徴がある。

また本発明は、上記第5の態様で形成される $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜で被覆された部材の製造方法も規定するものであって、  
15 該方法は、基材上に下地皮膜を形成しない場合、

①基材表面にメタルイオンボンバード処理を施す工程、  
②メタルイオンボンバード処理後の基材表面を酸化処理する工程、  
③次いで $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を形成する工程  
20 を、同一装置内で順次実施するところに特徴を有する。

また基材上に予め下地皮膜を形成する場合には、

①基材上に下地皮膜を形成する工程、  
②該下地皮膜の表面にメタルイオンボンバード処理を施す工程、  
③メタルイオンボンバード処理後の下地皮膜の表面に酸化処理を  
25 施す工程、

④次いで $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を形成する工程

を、同一装置内で順次実施するところに特徴を有する方法である。

前記第 5 の態様で形成する下地皮膜としては、周期律表の 4 a 族、5 a 族および 6 a 族の元素、Al、Si、Cu 並びに Y よりなる群から選択される 1 種以上の元素と C、N、B、O の中の 1 種以上の元素との化合物、これら化合物の相互固溶体、または C、N、B の中の 1 種以上の元素からなる単体または化合物、のいずれか 1 種以上を形成するのが好ましい。前記基材としては、鋼材、超硬合金、サーメット、cBN 焼結体、セラミックス焼結体、結晶ダイヤモンドまたは SiC を用いることができる。

#### 10 <本発明のアルミナ皮膜について>

本発明は、上記態様で形成される  $\alpha$  型結晶構造のアルミナ皮膜についても規定するものであり、該  $\alpha$  型結晶構造のアルミナ皮膜とは、基材（基材上に予め下地皮膜が形成されたものを含む）上に物理蒸着法によって形成したアルミナ皮膜であって、該アルミナ皮膜の結晶構造を断面透過型電子顕微鏡で観察したときに（倍率：20000 倍）、少なくとも皮膜成長開始部は微細構造のアルミナ結晶で構成されており、当該微細結晶領域においては  $\alpha$  型結晶構造以外の結晶構造が実質的に観察されないものである点に要旨を有するものである。

20 尚、ここで「実質的に」とは、本発明が、 $\alpha$  結晶構造が 100 % であることに限定されるものではなく、成膜プロセス上不可避免的に含まれてしまった不純物や極めて微量の他結晶構造のものが含まれていることを許容するという意味である。

25 本発明のアルミナ皮膜においては、(A) 微細構造のアルミナ結晶は、その結晶粒が成長初期から厚さ方向 0.5  $\mu$ m までの範囲内において 0.3  $\mu$ m 以下のもの、(B) アルミナ皮膜全体に亘って



$\alpha$  型結晶構造以外の結晶構造が実質的に観察されないもの、(C)  
 $\alpha$  型結晶構造のアルミナは、皮膜表面側において柱状に成長したもの、等の構造を呈するものとなる。また、本発明のアルミナ皮膜の膜厚は、 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

5      <物理的蒸着装置（成膜装置）について>

また本発明は、上記アルミナ皮膜の製造等に用いる物理的蒸着装置についても規定する。

本発明の物理的蒸着装置は、真空チャンバと、該真空チャンバに回転自在に配置されて複数の基材を保持する基材ホルダ（遊星回転  
10 治具）と、該真空チャンバへの不活性ガス及び酸化性ガス導入機構と、該基材ホルダ（遊星回転治具）に対向する位置に配置されたプラズマ源と、前記基材ホルダ（遊星回転治具）に対向する位置に配置されたスパッタリング蒸発源と、前記基材ホルダ（遊星回転治具）に対向する位置に配置されて前記基材を加熱可能な輻射型加熱  
15 機構と、前記基材ホルダ（遊星回転治具）に接続されて前記基材ホルダ（遊星回転治具）に負のパルス状のバイアス電圧を印加可能なバイアス電源とからなるところに要旨を有する。

この様な構成とすることで、基材に対するイオンボンバード処理、熱酸化処理及び反応性スパッタリングによる高耐熱性・高耐摩耗性  
20 皮膜の成膜処理などの物理的蒸着関連処理の全ての工程を、効率的かつ安定に実施可能となる。また、この装置によって、 $650^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 程度の比較的低温な処理条件で $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を形成することができ、例えば切削工具に被覆するアルミナ皮膜の耐摩耗性と耐熱性を高めることができる。

25      前記プラズマ源に代えて、若しくは前記プラズマ源に加えて、前記基材ホルダ（遊星回転治具）に対向する位置にアーク蒸発源が配

置されていてもよい。この様な構成とすれば、アークイオンプレーティングによる硬質皮膜の成膜処理とアルミナ皮膜の形成を同一装置で行うことが可能となる。これにより、成膜可能な皮膜の種類が多様化できるとともに、多層の成膜を行う場合にも有効となる。

- 5 前記輻射型加熱機構は、前記基材ホルダ（遊星回転治具）の回転中心と同芯的に配置された筒状加熱源と、前記基材ホルダ（遊星回転治具）の側面に配置された平面状加熱源とからなるようにしてもよい。

- 10 更に上記構成とすることで、基材を内外から均一に加熱し得るコンパクトな装置構成にできる。また、基材と加熱源の距離を短縮できるので、加熱効率を向上することもできる。

- 15 前記真空チャンバーの断面形状が、四角形、六角形または八角形のいずれかであり、各一对の前記スパッタリング蒸発源および前記平面状加熱源が、前記真空チャンバーの互いに対向する内側面に配設されている構成としてもよい。

- 20 上記構成とすることで、一層コンパクトな装置構成を有する物理的蒸着処理装置を提供できる。また、スパッタリング蒸発源及び平面状過熱源を均等に配置することができるとともに、これらのスパッタリング蒸発源及び平面状加熱源の形状に真空チャンバーの形状に沿わせることができるので、真空チャンバーの内容積を小さくすることができる。

- 25 前記真空チャンバーの断面形状が六角形または八角形であり、各一对の前記スパッタリング蒸発源、前記平面状加熱源およびアーク蒸発源が、前記真空チャンバーの互いに対向する内側面に配設されている構成としてもよい。上記構成とすることで、より一層コンパクトな装置構成にすることができる。

また前記プラズマ源として、前記真空チャンバー内であって前記  
基材ホルダ（遊星回転治具）に近接したその長手方向が対向するよ  
うに配置された熱電子放出用のフィラメントを用いるようにしても  
よい。該構成とすることで、さらにコンパクトな装置構成を有する  
5 物理的蒸着処理装置を提供できる。また、フィラメントから放出さ  
れた熱電子を効率的に基材に導くことができる。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、第 1 の態様に関する実施例 2 における本発明例 1（T  
10 i N 皮膜）の薄膜 X 線回折結果である。

図 2 は、T i N を酸化処理して得られた皮膜の X P S デプスプロ  
ファイリングを示す図である。

図 3 は、T i N を酸化処理して得られた皮膜の薄膜 X 線回折結果  
である。

15 図 4 は、第 1，2 または 6 の態様の実施に用いる装置例を示す概  
略説明図（上面図）である。

図 5 は、第 4 の態様の実施に用いる装置例を示す概略説明図（上  
面図）である。

図 6 は、本発明法（第 5 の態様）を模式的に示した説明図である。

20 図 7 は、第 5 の態様の実施に用いる装置例を示す概略説明図（上  
面図）である。

図 8 は、本発明の実施形態に係る物理的蒸着装置の概要を示す断  
面説明図模式図である。

図 9 は、本発明の他の形態に係る物理的蒸着装置の概要を示す断  
25 面説明図である。

図 10 は、本発明のさらに他の形態に係る物理的蒸着装置の概要

を示す断面説明図である。

図 1 1 は、第 1 の態様に関する実施例 1 における本発明例 1 の薄膜 X 線回折結果である。

図 1 2 は、第 1 の態様に関する実施例 1 における比較例 1 の薄膜 X 線回折結果である。

図 1 3 は、第 1 の態様に関する実施例 2 における本発明例 2 (TiCN 皮膜) の薄膜 X 線回折結果である。

図 1 4 は、第 3 の態様の実施に用いる装置例を示す概略説明図 (上面図) である。

10 図 1 5 は、cBN 焼結体基材上に形成したアルミナ皮膜の薄膜 X 線回折結果を示したグラフである。

図 1 6 は、TiAlN 皮膜上に形成したアルミナ皮膜 (比較例) の薄膜 X 線回折結果 (成膜温度 750℃) である。

15 図 1 7 は、TiAlN 皮膜上に形成したアルミナ皮膜 (本発明例) の薄膜 X 線回折結果 (成膜温度 750℃) である。

図 1 8 は、TiAlN 皮膜上に形成したアルミナ皮膜の表面を SEM で撮影した顕微鏡観察写真 (a は比較例、b は本発明例) である。

20 図 1 9 は、CrN 皮膜上に形成したアルミナ皮膜 (比較例) の薄膜 X 線回折結果 (成膜温度 750℃) である。

図 2 0 は、CrN 皮膜上に形成したアルミナ皮膜 (本発明例) の薄膜 X 線回折結果 (成膜温度 750℃) である。

図 2 1 は、CrN 皮膜上に形成したアルミナ皮膜の表面を SEM で撮影した顕微鏡観察写真 (a は比較例、b は本発明例) である。

25 図 2 2 は、第 6 の態様に関する実施例で得られたアルミナ皮膜の結晶構想を透過型電子顕微鏡 (TEM) によって観察した結果を示

す図面代用写真である。

図 2 3 は、図 2 2 の一部を拡大して示した図面代用写真である。

図 2 4 は、本発明の実施例によって得られたTiAlN皮膜上のアルミナ皮膜の薄膜X線回折結果を示す図である。

5

発明を実施するための最良の形態

(1) 第1の態様について

本発明者らは、前述した様な状況の下で、 $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナを硬質皮膜や基材等の特性を維持できる約800℃以下の温度域で形成するための方法について研究を進めた。その結果、

①第1手段として、A1を必須とする金属成分とB、C、N、O等との化合物からなる硬質皮膜を形成後、当該硬質皮膜の表面を酸化し、酸化物含有層を形成する処理を行った後にアルミナの皮膜を形成する方法、または、

②第2手段として、酸化物生成の標準自由エネルギーがアルミニウムより大きい金属とB、C、N、O等との化合物からなる硬質皮膜を形成した後、該硬質皮膜の表面を酸化して酸化物含有層を形成し、次いで該酸化物含有層表面における酸化物の還元を伴いながらアルミナ皮膜を形成する方法

を採用すればよいことを見出し、本発明に想到した。以下、上記第1、第2手段について説明する。

<第1手段(第1①②の態様)について>

上述の通り、本発明者らは、前述した様な状況の下で、 $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜(以下、単に「 $\alpha$ 型主体アルミナ皮膜」または「 $\alpha$ アルミナ皮膜」ということがある)を、前記硬質皮膜や基材等の特性を維持できる約800℃以下の温度域で形成するための

方法について研究を進めた結果、第1手段として、TiAlN、TiAlCrN等のAlを含む硬質皮膜を形成した後、当該皮膜の表面を酸化することにより形成した酸化物含有層を、 $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜形成の下地とすればよいことを見出し、上記本発明に想到した。

この様な作用が得られる詳細な機構は定かではないが、Ikedaらが、「Thin Solid Films」[195(1991)99-110]に開示したTiAlN皮膜の高温酸化挙動からすると、本発明の上記作用は以下のような理由によるものと考えられる。

即ち上記文献中で、Ikedaらは、高温の酸素含有雰囲気中でTiAlN皮膜を酸化処理すると、TiAlN皮膜の最表面に薄いアルミナ皮膜が析出することを指摘している。また、その結論に至った観察結果として、大気中で最大800℃まで加熱することで酸化したTiAlN（原子比でTi:Al=50:50）膜のオージェ深さ方向分析の結果をFig. 12に示している。このFig. 12には、最表面から皮膜内部に至る膜組成として、まず最表面に、アルミナを主体とする層が存在し、その内部にTiとAlの混合した酸化物層が存在し、更にその内部にTi主体の酸化物層が存在していることを明らかにしている。

そして、本発明者らが行った後記実施例からも明らかなように、TiAlNからなる硬質皮膜の酸化処理温度（740～780℃）は、Ikedaらの実験における酸化温度（800℃）に比較的近いことから、本発明でも、上記実験結果と同様の層が形成されているものと推定される。

本発明者らは、更に、様々な金属元素を含む硬質皮膜を酸化して同様の測定を行ったところ、Alを含有する硬質皮膜の表面を酸化

すれば、硬質皮膜中のAlが優先的に表面に浮上して酸化され、その結果、形成された酸化層の最表面にはアルミナが形成しやすいことを見出した。そしてこの様なアルミナを含む酸化物層をアルミナ皮膜形成の下地とすれば、800℃以下の比較的低温域でも、α型結晶構造主体のアルミナ皮膜が形成されることを見出した。この様な現象が生ずる理由としては、硬質皮膜を酸化処理して形成された酸化物含有層上に、例えば反応性スパッタリング法によってアルミナ皮膜の形成を行うと、該酸化物含有層上にα型アルミナの結晶核が選択的に形成されるためと考えられる。

＜第1手段（第1①②の態様）における硬質皮膜について＞

切削工具等の優れた耐摩耗性を確保するのに有効であり、かつ、該硬質皮膜を酸化処理して、α型結晶構造主体のアルミナ皮膜形成に有用な酸化物層を形成するのに有用な硬質皮膜として、AlとTiを必須とする金属成分とB、C、N、O等との化合物からなる硬質皮膜を採用する（第1①の態様）。

AlとTiを必須とする金属成分とB、C、N、O等との化合物からなる硬質皮膜としては、AlとTiを必須とする金属成分の窒化物、または炭化物、炭窒化物、ほう化物、窒酸化物、炭窒酸化物等からなる硬質皮膜が挙げられ、具体的に、例えばTiAlN、TiAlCN、TiAlC、TiAlNO等を用いることができる。その中でも、特にTiAlNからなる硬質皮膜が好ましい。尚、硬質皮膜としてTiAlN皮膜を用いる場合、TiとAlの組成比は任意に設定できるが、好ましいのはTi：Alが原子比で40：60～25：75のものである。

更に本発明では、AlとTiを必須とし、更に第3番目の元素として、IVa族（Ti除く）、Va族、VIa族およびSiよりな

る群から選択される少なくとも1種の元素を必須成分とする窒化物、炭化物、炭窒化物、ほう化物、窒酸化物、または炭窒酸化物からなるものを硬質皮膜としてもよく、該硬質皮膜として、例えばTiAlCrN、TiAlVN、TiAlSiN、TiAlCrCN等が  
 5 挙げられる。より好ましくは、Al、TiおよびCrの窒化物、炭化物、炭窒化物、ほう化物、窒酸化物、または炭窒酸化物からなる硬質皮膜を用いるのがよく、例えばTiAlCrN、TiAlCrCN、TiAlCrON、TiAlCrBN等が挙げられる。この場合、TiAlCrNからなる硬質皮膜を用いるのが更に好ましく、  
 10 特に、下記に示す組成のものを用いることが推奨される。

即ち、 $(Ti_a, Al_b, Cr_c)(C_{1-d}N_d)$  からなる硬質皮膜であって、

$$0.02 \leq a \leq 0.30、$$

$$0.55 \leq b \leq 0.765、$$

$$15 \quad 0.06 \leq c、$$

$$a + b + c = 1、$$

$0.5 \leq d \leq 1$  ( $a$ 、 $b$ 、 $c$ はそれぞれTi、Al、Crの原子比を示し、 $d$ はNの原子比を示す。以下同じ)、

または

$$20 \quad 0.02 \leq a \leq 0.175、$$

$$0.765 \leq b、$$

$$4(b - 0.75) \leq c、$$

$$a + b + c = 1、$$

$$0.5 \leq d \leq 1 \text{ を満たすものである。}$$

25 更に本発明では、Alを必須とする金属成分とB、C、N、O等との化合物からなる硬質皮膜を酸化することによって形成される最



表面側が実質的にアルミナからなる酸化物含有層と、該酸化物含有層上に形成される $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を有する積層皮膜も規定する（第1②の態様）。

このときのAlを必須とする金属成分とB、C、N、O等との化合物からなる硬質皮膜としては、Alと、IVa族、Va族、VIa族およびSiよりなる群から選択される少なくとも1種の元素とを必須成分とする窒化物、炭化物、炭窒化物、ほう化物、窒酸化物、または炭窒酸化物からなるものを用いるのがよく、例えば、上述の様なAlとTiを金属成分として含有するものの他、AlCrN、AlCrCN等を用いることができる。

前記硬質皮膜の膜厚は、硬質皮膜に期待される耐摩耗性と耐熱性を十分に発揮させるため、 $0.5\mu\text{m}$ 以上とするのがよく、より好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上である。しかし硬質皮膜の膜厚が厚すぎると、切削時に該硬質皮膜に亀裂が生じ易くなり長寿命化が図れなくなるので、硬質皮膜の膜厚は $20\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下に抑えるのがよい。

上記硬質皮膜の形成方法は特に限定されないが、耐摩耗性および耐熱性を高めるべくAl原子比の高い硬質皮膜を形成するには、PVD法（物理蒸着法）で形成することが好ましく、該PVD法としてAIP（イオンプレーティング）法や反応性スパッタリング法を採用することがより好ましい。また、PVD法で硬質皮膜を形成する方法を採用すれば、硬質皮膜の形成と後述する $\alpha$ 型主体アルミナ皮膜の形成を同一装置内で成膜を行うことができるので、生産性向上の観点からも好ましい。

<第1手段（第1①②の態様）における酸化物含有層について>  
本発明では、前記硬質皮膜を形成した後、該硬質皮膜の表面を酸

化し、酸化物含有層を形成、特にA 1を含有する硬質皮膜表面に、最表面側が実質的にアルミナからなる酸化物含有層を形成するのがよいことから、硬質皮膜の酸化は下記の条件で行うことが好ましい。

即ち、前記酸化は、酸化性ガス含有雰囲気で行うことが好ましい。

- 5    その理由は効率よく酸化できるからであり、例えば酸素、オゾン、 $H_2O_2$ 等の酸化性ガスを含有する雰囲気が挙げられ、その中には大気雰囲気も勿論含まれる。

また前記酸化は、基板温度を650～800℃に保持して熱酸化を行うことが望ましい。基板温度が低過ぎると十分に酸化が行われ  
10    ないからであり、好ましくは700℃以上に高めて行うことが望ましい。基板温度を高めるにつれて酸化は促進されるが、基板温度の上限は、本発明の目的に照らして1000℃未満に抑えることが必要である。本発明では、800℃以下でも後述する $\alpha$ 型主体アルミナ皮膜の形成に有用な酸化物含有層を形成することができる。

- 15    本発明では、上記酸化処理のその他の条件について格別の制限はなく、具体的な酸化方法として、上記熱酸化の他、例えば酸素、オゾン、 $H_2O_2$ 等の酸化性ガスをプラズマ化して照射する方法を採用することも勿論有効である。

＜第1手段（第1①②の態様）における $\alpha$ 型結晶構造主体のアル  
20    ミナ皮膜について＞

そして上述した通り、前記酸化物含有層を下地とすれば、該酸化物含有層上に $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜を確実に形成することができるのである。

- 25    この $\alpha$ 型主体アルミナ皮膜は、 $\alpha$ 型結晶構造が70%以上のものが優れた耐熱性を発揮するので好ましく、より好ましくは $\alpha$ 型結晶構造が90%以上のものであり、最も好ましくは $\alpha$ 型結晶構造が1

00%のものである。

$\alpha$ 型主体アルミナ皮膜の膜厚は、0.1~20  $\mu\text{m}$ とすることが望ましい。該アルミナ皮膜の優れた耐熱性を持続させるには、0.1  $\mu\text{m}$ 以上確保することが有効だからであり、好ましくは1  $\mu\text{m}$ 以上である。しかし $\alpha$ 型主体アルミナ皮膜の膜厚が厚すぎると、該アルミナ皮膜中に内部応力が生じて亀裂等が生じ易くなるので好ましくない。従って、前記膜厚は20  $\mu\text{m}$ 以下とするのがよく、より好ましくは10  $\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは5  $\mu\text{m}$ 以下である。

$\alpha$ 型主体アルミナ皮膜の形成方法は特に限定されないが、CVD法では1000℃以上の高温域で行う必要があるので好ましくなく、低温域で成膜することのできるPVD法を採用することが望ましい。PVD法の中でも、スパッタリング法が好ましく、特に反応性スパッタリングは、安価なメタルターゲットを用いて高速成膜を行うことができるので好ましい。

該アルミナ皮膜形成時の基板温度は特に規定しないが、約650~800℃の温度域で行うと、 $\alpha$ 型主体アルミナ皮膜が形成され易いので好ましい。また、前記酸化処理工程に引き続き、酸化処理時の基板温度を一定に保って $\alpha$ 型主体アルミナ皮膜を形成すれば、基材や硬質皮膜の特性を維持できる他、生産性にも優れているので好ましい。

尚、本発明にかかる積層皮膜の形成は、前記酸化物含有層の形成と前記 $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜の形成を、同一装置内で行うことが生産性向上の観点から好ましく、より好ましくは、前記硬質皮膜の形成、前記酸化物含有層の形成、および前記 $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜の形成の全ての工程を、同一装置内で行うのがよい。

具体的には、例えば AIP 用蒸発源、マグネトロンスパッタリング  
カソード、ヒータ加熱機構、基材回転機構等を備えた後述する成膜  
装置（物理的蒸着装置）に、例えば超硬合金製の基材を設置し、ま  
ず AIP 法等を採用して TiAlN 等の硬質皮膜を形成した後、前  
述した様な酸素、オゾン、 $H_2O_2$  等の酸化性ガス雰囲気中で該硬  
5 質皮膜の表面を熱酸化させ、その後、反応性スパッタリング法等を  
採用して  $\alpha$  型結晶構造主体のアルミナ皮膜を形成することが挙げら  
れる。

本発明は、この様な積層皮膜が形成された積層皮膜被覆工具も規  
10 定するものであり、その具体的な適用例としては、例えば、基材が  
超硬合金製であり、硬質皮膜として TiAlN を形成したスローア  
ウェイチップや、基材が超硬合金製であり、硬質皮膜として TiAl  
1 CrN を形成したエンドミルや、基材がサーメット製であり、硬  
質皮膜として TiAlN を形成したスローアウェイチップ等の切削  
15 工具、更には、高温下で使用される熱間加工用金型等を挙げるこ  
とができる。

### <第 2 手段（第 1 ③の態様）について>

上述した様に、本発明者らは、約 800℃ 以下の低温条件で  $\alpha$  型  
主体アルミナ皮膜を硬質皮膜上に形成する別の手段として、酸化物  
20 生成の標準自由エネルギーがアルミニウムより大きい金属、即ち A  
l よりも酸化されにくい元素と、B、C、N、O 等との化合物から  
なる硬質皮膜を形成した後、該硬質皮膜の表面を酸化して酸化物含  
有層を形成し、次いで該酸化物含有層表面における酸化物の還元を  
伴いながらアルミナ皮膜を形成すればよいことを見出した。

25 上記手段のメカニズムについて完全に解明できた訳ではないが、  
以下に示す実験結果に基づき、次のような機構によるものと考えら

れる。

(a) 本発明者らは、まず、後述する第1の態様に関する実施例に示す通り、超硬基材上に硬質皮膜としてTiN皮膜を形成し、次に酸素雰囲気中で基材の温度を約760℃で20分間保持して酸化処理を行い、その後、ほぼ同じ温度に保ったまま、Alターゲットをアルゴンと酸素雰囲気中でスパッタリングさせて酸化処理膜上にアルミナ皮膜を形成した。

後述する図1は、この様にして得られた積層皮膜の薄膜X線回折結果である。該図1から、確認できるピークのほとんどはα型結晶構造のアルミナを示すものであり、α型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜が形成されていることがわかる。尚、硬質皮膜としてTiCNを用いた場合も同様の結果が得られた。

そこでこの様に、TiN膜やTiCN膜をベースにα型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜が形成される機構について追究すべく、前記図1の薄膜X線回折結果を調べたところ、アルミナ皮膜の下地層を構成する化合物と考えられるTiNとγ-Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>のピークが確認された。TiNは硬質皮膜を構成する化合物であると考えられ、γ-Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>はアルミナ皮膜とTiN膜の間に存在する酸化物含有層と考えられる。

(b) 次に、硬質皮膜としてTiN膜を形成し、上記図1の場合と同様の条件で酸化処理を行ったものについて、XPSでデプスプロファイリングを観察した。その結果を図2に示す。また、該酸化処理後の皮膜の薄膜X線回折結果を図3に示す。

この図2および図3より、酸化処理後の皮膜の表層から約100nm深さまでは、TiO<sub>2</sub>（ルチル型）が形成されていることがわかる。尚、この結果は、TiCN皮膜を酸化処理した場合も同様で

あった。

この上記（a）および（b）の結果から、酸化処理で形成された  $TiO_2$  は、次のアルミナ皮膜の形成過程で  $TiO_2$  から  $Ti_3O_5$  に還元されていることがわかる。

5       （c）また、本発明者らは、 $Cr_2O_3$  皮膜上にアルミナ皮膜を形成する実験を行って、成膜雰囲気における酸素濃度が高いほど、形成されるアルミナは  $\alpha$  型の結晶構造となり易く、酸素濃度が低くなると  $\alpha$  型結晶構造のアルミナが得られ難いことを既に確認している。

10       これら上記（a）～（c）の結果から、本発明者らは、アルミナ皮膜形成工程（特にその初期段階）において、成膜雰囲気形成のために供給された酸素に加えて、皮膜中の酸化物の還元で生ずる酸素の働きにより、 $\alpha$  型結晶構造のアルミナの結晶成長が促進されること、換言すれば、硬質皮膜の酸化処理で形成された酸化物の還元反  
15       応が促進される状態にして、成膜雰囲気の酸素濃度をより高めるようにすれば、 $\alpha$  型結晶構造のアルミナの結晶成長が促進されることを見出した。以下、この様な機構を実現するための条件について詳述する。

＜第 2 手段（第 1 ③の態様）における硬質皮膜について＞

20       アルミナ皮膜の形成工程において、皮膜側からの酸素の供給、即ち、上記酸化物含有層中の酸化物の還元を促進させるには、硬質皮膜が、「酸化処理工程では酸化されて酸化物となるが、アルミナ皮膜形成工程では、Al 存在下で該酸化物が還元され易い」元素を金属元素として含むものがよく、そのためには、酸化物生成の標準自由  
25       エネルギーがアルミニウムよりも大きい元素を採用することが大変有効であることがわかった。

上記酸化物生成の標準自由エネルギーがアルミニウムよりも大きい元素としては、Si、Cr、Fe、Mn等挙げられる。しかしその中でも、Tiの酸化物生成の標準自由エネルギーが、750℃付近で約 $-720\text{ kJ} / (\text{g} \cdot \text{mol})$ と、アルミニウムの酸化物生成の標準自由エネルギー：約 $-900\text{ kJ} / (\text{g} \cdot \text{mol})$ と比較して大きく、Al存在下で還元されやすいので、Tiを金属成分とする硬質皮膜を用いることが好ましい。また、切削工具等に汎用されているTiCやTiN等の硬質皮膜上に $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ皮膜を形成できる点からも、Tiを金属成分とする硬質皮膜を用いることが好ましい。

尚、硬質皮膜としては、該金属とB、C、N、O等との化合物からなるもの形成すればよく、例えば、前記金属を必須成分とする窒化物、炭化物、炭窒化物、ほう化物、窒酸化物、または炭窒酸化物等からなるものを硬質皮膜として形成することができ、具体的に、TiN、TiCN、TiC、TiCNO、TiCrN、TiSiN等が挙げられる。

本発明では、この中でもTiNやTiCN、TiCを用いるのがよく、具体的には、TiN、TiCNまたはTiCを単独で基材上に形成する他、TiN、TiCNまたはTiCを2層以上積層することが挙げられる。

この場合、硬質皮膜と基材もしくは硬質皮膜同士の接合界面に、接合される両素材構成元素の組成傾斜層を形成し、基材と硬質皮膜または硬質皮膜同士の密着性等を高めるようにしてもよい。

組成傾斜層を設ける場合の具体例として、例えば基材上にTiN皮膜を形成する場合、組成傾斜層としてTi金属膜に占めるN組成比が基材側から連続的または段階的に高くなる層を設け、該組成傾

斜層上にTiN皮膜を形成することが挙げられる。また、例えばTiN皮膜上にTiCN皮膜を形成する場合には、TiN皮膜上に、組成傾斜層としてTiN皮膜に占めるC組成比がTiN皮膜側から連続的または段階的に高くなる層を設け、該組成傾斜層上にTiCN皮膜を形成することが挙げられる。

Tiを金属成分とする硬質皮膜を用いて、該硬質皮膜上に $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜を形成する場合には、まず、TiNやTiCN等のTiを必須元素として含む窒化物等の化合物からなる硬質皮膜を形成した後、該硬質皮膜の表面を酸化してチタン酸化物含有層を形成し、次いでアルミナ皮膜形成工程で、該層表面のチタン酸化物の還元反応させながらアルミナ皮膜を形成すればよく、具体的には、硬質皮膜の表面を酸化して $TiO_2$ とした後、アルミナ皮膜の形成において該層表面の $TiO_2$ を $Ti_3O_5$ に還元させながらアルミナ皮膜を形成すれば、 $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナを効率よく形成できることが分かった。

前記硬質皮膜の膜厚は、硬質皮膜に期待される耐摩耗性と耐熱性を十分に発揮させるため、 $0.5\mu m$ 以上とするのがよく、より好ましくは $1\mu m$ 以上である。しかし硬質皮膜の膜厚が厚すぎると、切削時に該硬質皮膜に亀裂が生じ易くなり長寿命化が図れなくなるので、硬質皮膜の膜厚は $20\mu m$ 以下、より好ましくは $10\mu m$ 以下に抑えるのがよい。

上記硬質皮膜の形成方法は特に限定されないが、PVD法で形成することが好ましく、該PVD法としてAIP（イオンプレーティング）法や反応性スパッタリング法を採用することがより好ましい。また、PVD法で硬質皮膜を形成する方法を採用すれば、硬質皮膜の形成と後述する $\alpha$ 型主体アルミナ皮膜の形成を同一装置内で成膜



を行うことができるので、生産性向上の観点からも好ましい。

＜第２手段（第１③の態様）における酸化物含有層の形成について＞

本発明では、前記硬質皮膜を形成した後に、該硬質皮膜の表面を  
5 酸化して、酸化物含有層（特にTiを含む硬質皮膜を用いる場合には、最表面側が実質的にTiO<sub>2</sub>からなる酸化物含有層）を形成すべく、硬質皮膜の酸化は下記条件で行うことが好ましい。

即ち、前記酸化は、酸化性ガス含有雰囲気で行うことが好ましい。  
その理由は効率よく酸化できるからであり、例えば酸素、オゾン、  
10 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>等の酸化性ガスを含む雰囲気挙げられ、その中には大気雰囲気も勿論含まれる。

また前記酸化は、基板温度を650～800℃に保持して熱酸化を行うことが望ましい。この場合、基板温度が650℃を下回る低温だと十分に酸化が行われないからであり、好ましくは700℃以上  
15 上に高めて行うことが望ましい。基板温度を高めるにつれて酸化は促進されるが、基板温度の上限は、本発明の目的に照らして1000℃未満に抑えることが必要である。本発明では、800℃以下でも後述するα型主体アルミナ皮膜の形成に有用な酸化物含有層を形成することができる。

20 本発明では、上記酸化処理のその他の条件について格別の制限はなく、具体的な酸化方法として、上記熱酸化の他、例えば酸素、オゾン、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>等の酸化性ガスをプラズマ化して照射する方法を採用することも勿論有効である。

また、後述するように、上記酸化処理は、次の工程で成膜するアルミナ皮膜の成膜装置中で行うのが望ましい。  
25

＜第２手段（第１③の態様）におけるα型結晶構造主体のアルミ

ナ皮膜の形成について＞

上述した通り、第２手段（第１③の態様）においては、酸化物生成の標準自由エネルギーがアルミニウムより大きい金属とB、C、N、O等との化合物からなる硬質皮膜を形成し、該硬質皮膜の表面を酸化して得た酸化物含有層を下地とすれば、該酸化物含有層上に $\alpha$ 型主体のアルミナ皮膜を確実に形成することができる。従って、 $\alpha$ 型主体アルミナ皮膜の形成方法は特に限定されないが、基板や装置等に悪影響を与えることなく効率よく成膜するには、次の様な方法が推奨される。

即ち、CVD法では1000℃以上の高温域で行う必要があるのが好ましくなく、低温域で成膜することのできるPVD法を採用することが望ましい。PVD法の中でも、スパッタリング法が好ましく、特に反応性スパッタリングは、安価なメタルターゲットを用いて高速成膜を行うことができるので好ましい。

該アルミナ皮膜形成時の基板温度は特に規定しないが、約650～800℃の温度域で行うと、 $\alpha$ 型主体アルミナ皮膜が形成され易いので好ましい。また、前記酸化処理工程に引き続き、酸化処理時の基板温度を一定に保って $\alpha$ 型主体アルミナ皮膜を形成すれば、基材や硬質皮膜の特性を維持できる他、生産性にも優れているので好ましい。

形成する $\alpha$ 型主体アルミナ皮膜は、 $\alpha$ 型結晶構造が70%以上のものが優れた耐熱性を発揮するので好ましく、より好ましくは $\alpha$ 型結晶構造が90%以上のものであり、最も好ましくは $\alpha$ 型結晶構造が100%のものである。

$\alpha$ 型主体アルミナ皮膜の膜厚は、0.1～20 $\mu$ mとすることが望ましい。該アルミナ皮膜の優れた耐熱性等を持続させるには、0.

1  $\mu\text{m}$ 以上確保することが有効だからであり、より好ましくは、0.5  $\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは1  $\mu\text{m}$ 以上である。しかし $\alpha$ 型主体アルミナ皮膜の膜厚が厚すぎると、該アルミナ皮膜中に内部応力が生じて亀裂等が生じ易くなるので好ましくない。従って、前記膜厚は  
5 20  $\mu\text{m}$ 以下とするのがよく、より好ましくは10  $\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは5  $\mu\text{m}$ 以下である。

尚、第2手段（第1③の態様）で積層皮膜を形成する場合も、前記第1手段の場合と同様に、前記酸化物含有層の形成と前記 $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜の形成を、同一装置内で行うことが生産性向上の観点から好ましく、より好ましくは、前記硬質皮膜  
10 の形成、前記酸化物含有層の形成、および前記 $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜の形成の全ての工程を、同一装置内で行うのがよい。

具体的には、例えばAIP用蒸発源、マグネトロンスパッタリングカソード、ヒータ加熱機構、基材回転機構等を備えた後述する成膜装置（物理的蒸着装置）に、例えば超硬合金製の基材を設置し、まずAIP法等を採用してTiN等の硬質皮膜を形成した後、前述した様な酸素、オゾン、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 等の酸化性ガス雰囲気中で該硬質皮膜の表面を熱酸化させ、その後、反応性スパッタリング法等を採用  
20 して $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜を形成することが挙げられる。

本発明は、この様な第2手段（第1③の態様）による方法で形成された、金属化合物からなる硬質皮膜上に $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜が形成されていることを特徴とする耐摩耗性と耐熱性に優れた積層皮膜と、該積層皮膜が形成された積層皮膜被覆工具  
25 も規定するものであり、積層皮膜被覆工具の具体的な適用例としては、例えば、基材が超硬合金製であり、硬質皮膜としてTiN、T

i C Nを形成したスローアウェイチップや、基材が超硬合金製であり、硬質皮膜としてT i N、T i C Nを形成したエンドミルや、基材がサーメット製であり、硬質皮膜としてT i N、T i C Nを形成したスローアウェイチップ等の切削工具、更には、高温下で使用する熱間加工用金型等を挙げることができる。

(2) 第2の態様について

本発明者らは、上記酸化処理工程において比較的短時間で酸化処理して $\alpha$ アルミナを主体とする皮膜形成を形成することのできる方法について様々な角度から検討した。その結果、前述した様なC r N等の窒化物に替えて、下記(a)～(c)の少なくともいずれかを中間層として基材上に形成すればよいことを見出し、本発明を完成するに至った。

(a) 純金属または合金からなる皮膜

(b) 窒素、酸素、炭素若しくは硼素を固溶する金属主体の皮膜

(c) 化学量論的組成に対して不十分な窒素、酸素、炭素若しくは硼素を含む金属窒化物、酸化物、炭化物若しくは硼化物からなる皮膜

本発明者らが、実験によって確認したところによると、中間層としてC r N等の窒化物を用い、酸化温度を750℃に設定し、0.75Paの酸素性ガス雰囲気中で酸化した場合には、酸化処理時間が20分では $\alpha$ アルミナが形成されたのに対して、5分程度では $\alpha$ アルミナと $\gamma$ アルミナの混合皮膜となった。これに対し、上記(a)～(c)の様な中間層を形成してその中間層の表面を酸化処理すれば、5分程度の処理時間でその表面に酸化皮膜を十分に形成でき、その表面に $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を形成できたのである。

上記の様な効果が発揮された理由については、その全てを解明し得た訳ではないがおそらく次のように考えることができる。即ち、CrN等の窒化物を中間層として形成した場合には、該CrNがCrとNの強固に結合した化学量論的な窒化物であるため、5分程度の酸化性ガス雰囲気への暴露では十分な酸化皮膜を成長できず、その上に成長させたアルミナは $\alpha$ 型結晶構造を主体とするものにならなかったものと考えられる。これに対して、上記(a)～(c)の様な中間層は、いずれも化学量論組成の窒化物に比べると化学的には不安定であり、その結果として、酸化処理工程における酸化皮膜形成がより速やかに進行するものと考えられる。

以下では、上記(a)～(c)の各中間層の具体的な形態について説明する。

上記(a)の中間層は、純金属または合金からなる皮膜であり、その種類については酸化物が形成できれば特に限定するものではないが、容易に酸化物を形成するという観点から、以下のような金属材料が好ましい。

次工程で $\alpha$ アルミナ皮膜を容易に形成するには、中間層として、酸化処理によりコランダム構造を有する酸化物を形成する皮膜であることが好ましく、こうしたことからAl, Cr, Fe若しくはこれら相互間の合金、或はこれらの金属を主成分とする合金からなる皮膜が好ましいものとして挙げられる。また、次工程の $\alpha$ アルミナ皮膜の形成を容易にするという観点からすれば、酸化物生成の標準自由エネルギーがアルミニウムより大きい金属を選択することも有効であり、こうした金属としてはTiが好適なものとして挙げられる。

尚、本発明で用いる基材としては、後述する様に様々なものが適

用でき、該基材はその表面に下地皮膜を形成したものも含む趣旨であるが、こうした下地皮膜の形成と中間層の形成を同一装置内で行う場合には、前記下地皮膜を形成する金属材料（例えば、TiNを形成するならばTi）を中間層に用いれば、成膜装置の構成を単純化できる。

但し、中間層として純金属を用いる場合には、その厚みを比較的厚く形成すると、純金属膜は硬度が低く、強度が弱く、摺動特性が悪いと言う弱点があるため、場合によっては形成した純金属膜部が被覆部材全体の特性に影響を与えることがある。このような場合には、純金属中間層に変えて或はこれと組み合わせて上記（b）や（c）の皮膜を中間層として用いることも有用である。

上記（b）の皮膜は金属を主体とするものであるが、窒素等が固溶することによって、中間層としての強度は著しく向上する。しかも、皮膜としての耐酸化性はそれほど高くないので、酸化処理工程では容易に酸化される。このとき固溶させる元素としては、窒素が好ましいが、酸素、炭素、硼素或はこれらを混合させて固溶させてもよい。また（b）の皮膜で主体となる金属の種類は、上記（a）の皮膜における純金属の種類と同じものを採用できる。

上記（c）の皮膜としては、例えばCr<sub>2</sub>Nの様に、CrNの様な完全な窒化物（化学量論的組成の窒化物）に比べ窒素含有量の少ない化合物や、Cr<sub>2</sub>NとCrNの混合物等からなる皮膜、更にはCrN型の結晶構造であっても化学量論的に窒素が少ない化合物からなる皮膜等が挙げられる。例えば、Cr<sub>2</sub>N皮膜の耐酸化性はCrNに劣るため酸化されやすいが、皮膜としての強度自身は著しく向上したものとなる。化合物の種類としては窒化物が好ましいが、酸化物、炭化物、硼素物或はこれらの相互固溶体であっても効果が

ある。またこれらの化合物を形成する金属の種類についても、上記（a）の皮膜における純金属の種類と同じものを採用できる。

上記（a）～（c）に示した中間層は、いずれか単独で形成してもその効果が発揮されるが、必要によって〔例えば、純金属皮膜だけでは強度が低下する場合〕、それらの1種または2種以上を組み合わせて形成することができる。

中間層の膜厚（2層以上の場合は合計の膜厚）は、少なくとも0.005  $\mu$ m以上とすることが好ましく、より好ましくは0.01  $\mu$ m以上、更に好ましくは0.02  $\mu$ m以上とするのが良い。中間層の膜厚が0.005  $\mu$ m未満になると、酸化処理工程で形成される酸化物含有層の層厚が薄くなり過ぎ、本発明の効果が達成されにくくなる。しかし中間層の膜厚が厚過ぎると、切削工具等に適用したときに該中間層皮膜に亀裂が生じ易くなり長寿命化が図れなくなるので、中間層の膜厚は20  $\mu$ m以下、より好ましくは10  $\mu$ m以下に抑えるのがよい。

尚、中間層として純金属皮膜〔上記（a）の皮膜〕を用いる場合、該皮膜は相対的に強度が低くなるので、その膜厚は1  $\mu$ m以下とすることが好ましい。また本発明に係る被覆部材を切削工具以外の用途で使用する場合には、中間層膜厚とアルミナ皮膜厚（後述する）との関係については特に制約されないが、切削工具のように耐摩耗性および耐熱性が特に要求される場合には、中間層の厚みは、その上に形成されるアルミナ皮膜厚以下とすることが望ましい。

上記中間層を形成する方法としては、AIP（アークイオンプレーティング）法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の各種PVD法を適用すれば良い。例えば、上記（a）の皮膜を形成する場合は、特に反応性のガスを導入することなく成膜し、上記

(b) 若しくは(c)の皮膜を形成する場合は、それぞれのプロセスに応じて適当な反応ガスを導入する様にすれば良い。

例えば、PVD法を適用して、上記(b)皮膜と(a)皮膜の2層構造(積層構造)の中間層を形成する場合には、(b)皮膜を形成するときには反応性ガスとして窒素等を導入しながら成膜し、次いでその上に(a)皮膜を形成するときには、反応性ガスの導入を中止することによって、同一装置内で積層構造の中間層を形成することができる。また、(b)皮膜と(a)皮膜の間を傾斜的な組成にする場合には、(b)皮膜を形成する初期の段階で反応性ガスを導入しながら成膜した後、反応性ガスの導入量を徐々に減少させることによって、傾斜的な組成を有しながら(a)の皮膜(即ち、金属膜)にすることができる。

本発明では、前記中間層を形成した後、中間層の表面を酸化(酸化処理工程)して酸化物含有層を形成するものである。この酸化処理工程は、効率良く酸化するという観点から、次の工程で成膜するアルミナ皮膜を形成する装置(真空チャンバー)内で行うことが望ましく、酸化性ガスの雰囲気下で基板温度を高めて行う熱酸化が好ましい方法である。このときの酸化性ガス雰囲気としては、例えば酸素、オゾン、 $H_2O_2$ 等の酸化性ガスを含有する雰囲気が挙げられ、その中には大気雰囲気も勿論含まれる。

また前記酸化は、基材温度を650～800℃に保持して熱酸化を行うことが望ましい。基材温度が低過ぎると十分に酸化が行われないからであり、好ましくは700℃以上に高めて行うのが良い。

基材温度を高めるにつれて酸化は促進されるが、基材温度の上限は、本発明の目的に照らして1000℃未満に抑えることが必要である。本発明では、800℃以下でも後述するα型主体アルミナ皮



膜の形成に有用な酸化物含有層を形成することができる。

上記酸化処理のその他の条件について格別の制限はなく、具体的な酸化方法として、上記熱酸化の他、例えば酸素、オゾン、 $H_2O_2$ 等の酸化性ガスをプラズマ化して照射する方法を採用することも

5 勿論有効である。

上記のような酸化物含有層を形成すれば、その表面に $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナの皮膜を確実に形成することができる。尚、この $\alpha$ 型結晶構造が70%以上のものが優れた耐熱性を発揮するので好ましく、より好ましくは $\alpha$ 型結晶構造が90%以上のものであり、  
10 最も好ましくは $\alpha$ 結晶構造が100%のものである。

$\alpha$ 型主体アルミナ皮膜の膜厚は、0.1~20 $\mu m$ とすることが望ましい。該アルミナ皮膜の優れた耐熱性を持続させるには、0.1 $\mu m$ 以上確保することが有効だからであり、好ましくは1 $\mu m$ 以上である。しかし $\alpha$ 型主体アルミナ皮膜の膜厚が厚すぎると、該アルミナ皮膜中に内部応力が生じて亀裂等が生じ易くなるので好ましくない。  
15 従って、前記膜厚は20 $\mu m$ 以下とするのがよく、より好ましくは10 $\mu m$ 以下、更に好ましくは5 $\mu m$ 以下である。

この第2の態様における $\alpha$ 型結晶構造主体アルミナ皮膜の形成手段は特に限定されないが、CVD法では1000℃以上の高温で行う必要があるので好ましくなく、比較的低温域で成膜することのできるPVD法を採用することが望ましい。こうしたPVDのうち、スパッタリング法、特に反応性スパッタリング法では、安価なメタルターゲットを用いて高速成膜が実現できるので好適である。またアルミナ皮膜を形成するときの温度は特に限定されないが、前工程  
20 の酸化処理からの連続性を考慮すると、酸化処理工程のときと同レベルであることが好ましく、650~800℃が好適である。また

この温度範囲であれば、 $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜が形成されやすいので好ましい。

上記のようにして $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜を基材表面に形成することによって、基材上に、中間層、酸化物含有層および $\alpha$ アルミナ皮膜が順次形成されたアルミナ皮膜被覆部材が実現でき、  
5 こうした部材は、耐摩耗性および耐熱性に優れたものとなり、切削工具等の素材として有用である。

またこうした部材を製造するに当たっては、前記中間層、酸化物含有層、および $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜の各形成工  
10 程を、同一装置内で行うことが生産性向上の観点から好ましい。また、基材上に下地皮膜を形成した上に、中間層、酸化物含有層および $\alpha$ 型結晶構造主体アルミナ皮膜を形成する場合には、これら一連の積層皮膜の形成工程全てを、同一装置内で行うことが好ましい。

具体的には、例えば AIP 用蒸発源、マグネトロンスパッタリング  
15 カソード、ヒータ加熱機構、基板回転機構等を備える成膜装置（後記図 4 参照）に、例えば超合金製基板を設置し、まず AIP 法等を採用して TiAlN 等の硬質皮膜を形成した後、Cr による成膜処理（中間層形成）を実施し、前述した様な酸素、オゾン、 $H_2O_2$  等の酸化性ガス雰囲気中で該中間層表面を熱酸化させ、その後、  
20 反応性スパッタリング法等を採用して $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜を形成することが挙げられる。

尚、本発明で用いる基材については、高速度鋼等の鋼系材料、超合金やサーメット、或は立方晶窒化硼素（cBN）やセラミックスを含有する焼結体、或は結晶ダイヤモンド等の硬質材料や、電子  
25 部材向けには Si をはじめ各種基材を用いることが出来る。またこうした基材表面には、中間層とは別に下地皮膜を予め形成しておい

てもよく、該下地皮膜の有無、その種類、単層、多層の種別等に関わらず、本発明に適用できるものである。

基材表面に予め形成することのある下地皮膜としては、周期律表の4a, 5a, 6a族の金属、Cu, Al, Si、Yの中の1種類以上の金属元素とC, N, B, Oの内の1種類以上の元素の化合物、相互固溶体の中から選ばれた1種類以上の単相または多層硬質皮膜等が挙げられる。その中でも、TiN, TiC, TiCN、TiAlN, CrN、CrAlNおよびTiAlCrNの単層または多層構造の硬質皮膜を基材表面に形成するのがよい。また、気相成長させたダイヤモンド、cBN等も好ましい下地皮膜である。

また、下地皮膜の膜厚は、前記硬質皮膜として期待される耐摩耗性を十分に発揮させるには、0.5  $\mu$ m以上とするのがよく、より好ましくは1  $\mu$ m以上である。しかし下地皮膜の膜厚が厚すぎると、切削時に該下地皮膜に亀裂が生じ易くなり長寿命化が図れなくなるので、膜厚は20  $\mu$ m以下、より好ましくは10  $\mu$ m以下に抑えるのがよい。

また、別の種類の下地皮膜としては、酸化物セラミックス（例えばYttrium Stabilized Zirconia）等のいわゆるサーマルバリアコーティングを用いることも出来る。この場合は、特に膜厚に制約は無い。

上記下地皮膜の形成方法は特に限定されないが、耐摩耗性の良好な前記硬質皮膜を形成するには、PVD法で形成することが好ましく、該PVD法としてAIP法や反応性スパッタリング法を採用することがより好ましい。また、PVD法で下地皮膜を形成する方法を採用すれば、下地皮膜の形成と $\alpha$ 型主体アルミナ皮膜の形成を同一装置内で成膜を行うことができるので、生産性向上の観点からも

好ましい。

(3) 第3の態様について

次に本発明者らは、 $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を c BN 焼結体基材上へ被覆するに際して、CVD のような高温による  
5 ことなく、且つ c BN 焼結体の組成を特定しなくても実現し得る技術について様々な角度から検討した。その結果、c BN 焼結体の表面を酸化性ガス雰囲気下に暴露して酸化処理した後、基材温度を 650 ~ 800 °C として PVD 法によって成膜処理してやれば、c BN 焼結体基材表面に  $\alpha$  型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜ができる  
10 ことを見出し、本発明を完成した。

また本発明によると、耐摩耗性に優れた c BN 焼結体基板上に、耐酸化性に優れた  $\alpha$  型結晶構造主体のアルミナ皮膜を効果的に形成することができ、耐摩耗性および耐酸化性に優れた表面被覆部材が  
15 実現できることになる。しかも、該表面被覆部材を製造するに際して、CVD 法を適用するときのような高温雰囲気に曝すことなく、また c BN 焼結体の組成上の制約を受けることもないのである。

上記の様な効果が発揮される理由については、その全てを解明し得た訳ではないが、おそらく次の様に考えることができる。c BN 焼結体は結合相として TiC、TiN、TiCN、AlN、TiB  
20 <sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などを含有し、皮膜を形成する表面層にもその一部が露出した状態となっている。このような焼結体基材を高温で酸化雰囲気に暴して酸化処理すると、前記結合相のうち非酸化物結合相は表面に露出している部分が酸化される。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のような酸化物の結合相の場合でも、微視的には表面に炭化水素等の汚染物  
25 が付着した状態にあり、高温で酸化雰囲気に曝して酸化処理することによって、こうした汚染物が除去されその表面には純粋な酸化物

の表面が露出するものと考えられる。

従って酸化処理工程を経過した後の c B N 焼結体の表面は、結合相の酸化により形成される酸化物、あるいは元々酸化物の結合相にあっては表面が純粋な酸化物が、基板表面全域に亘って分散した状態となつていているものと考えられる。また焼結体中の c B N 自体も表面に酸化物を形成している可能性もある。

この様に、c B N 焼結体基板の表面全体に亘って  $\alpha$  アルミナの結晶成長に好適な領域となる酸化物領域が形成され、該領域を起点として  $\alpha$  アルミナの結晶成長が起こるため、 $\alpha$  型結晶構造主体のアルミナ皮膜が比較的低い成膜温度で形成できるものと考えられる。

本発明で基材として用いる c B N 焼結体中に含まれる結合相としては、特定の種類に限定されるものではなく、T i C、T i N、T i C N、A l N、T i B<sub>2</sub> および A l<sub>2</sub> O<sub>3</sub> よりなる群から選ばれる 1 種以上を少なくとも含有しているものが採用できるが、これ以外にも周期律表 4 a、5 a、6 a 族の金属若しくは A l、S i 等の金属の窒化物、炭化物、硼化物およびこれらの相互固溶体や、金属（例えば、A l、T i、C r、F e 若しくはこれらを含む合金）を含むものも利用できる。尚、本発明による酸化処理による効果を考慮すると、結合相としての化合物は非酸化物系のものを少なくとも含んでいることが好ましい。

c B N 焼結体中の結合相の含有量としては、焼結体全体に対して 1 ~ 5 0 体積 % であることが好ましい。結合相の含有量が 1 体積 % 未満では所望の強度を確保できず、その含有量が 5 0 体積 % を超えると基材の耐摩耗性が低下することになる。

本発明では c B N 焼結体基材の表面を酸化して、その表面（即ち、c B N 焼結体とアルミナ皮膜との界面となる部分）に酸化物含有層

を形成する。この酸化処理工程は、被覆部材を効率良く製造するという観点から、次の工程で成膜するアルミナ皮膜を形成する成膜装置内で行うことが望ましく、酸化性ガスの雰囲気中で基材温度を高めて行う熱酸化が好ましい方法である。このときの酸化性ガス雰囲気  
5 気としては、例えば酸素、オゾン、 $H_2O_2$ 等の酸化性ガスを含む雰囲気気が挙げられ、その中には大気雰囲気も勿論含まれる。

また前記酸化は、基材温度を $650 \sim 800^\circ C$ に保持して熱酸化を行うことが望ましい。基材温度が低過ぎると十分に酸化が行われないからであり、好ましくは $700^\circ C$ 以上に高めて行うのが良い。

10 基材温度を高めるにつれて酸化は促進されるが、基材温度の上限は、本発明の目的に照らして $1000^\circ C$ 未満に抑えることが必要である。本発明では、 $800^\circ C$ 以下でも $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜の形成に有用な酸化物含有層を形成することができる。

上記酸化処理のその他の条件について格別の制限はなく、具体的  
15 な酸化方法として、上記熱酸化の他、例えば酸素、オゾン、 $H_2O_2$ 等の酸化性ガスをプラズマ化して照射する方法を採用することも勿論有効である。

上記のような酸化物含有層を形成すれば、その表面に $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜を確実に形成することができる。尚、前記アルミナ皮膜は、 $\alpha$ 型結晶構造が $70\%$ 以上のものが優れた耐熱性を  
20 発揮するので好ましく、より好ましくは $\alpha$ 型結晶構造が $90\%$ 以上のものであり、最も好ましくは $\alpha$ 結晶構造が $100\%$ のものである。

上記 $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜の膜厚は、 $0.1 \sim 20 \mu m$ とすることが望ましい。該アルミナ皮膜の優れた耐熱性を  
25 持続させるには、 $0.1 \mu m$ 以上確保することが有効だからであり、好ましくは $1 \mu m$ 以上である。しかし $\alpha$ 型結晶構造主体アルミナ皮

膜の膜厚が厚すぎると、該アルミナ皮膜中に内部応力が生じて亀裂等が生じ易くなるので好ましくない。従って、前記膜厚は  $20\text{ }\mu\text{m}$  以下とするのがよく、より好ましくは  $10\text{ }\mu\text{m}$  以下、更に好ましくは  $5\text{ }\mu\text{m}$  以下である。

- 5 上記第3の態様における $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜の形成手段は特に限定されないが、CVD法では $1000^{\circ}\text{C}$ 以上の高温で行う必要があるので好ましくなく、比較的低温域で成膜することのできるPVD法を採用することが望ましい。こうしたPVDのうち、  
10 スパッタリング法特に反応性スパッタリング法が、安価なメタルターゲットを用いて高速成膜が実現できるので好適である。またアルミナ皮膜を形成するときの温度は特に限定されないが、前工程の酸化処理からの連続性を考慮すると、酸化処理工程のときと同レベルであることが好ましく、 $650\sim 800^{\circ}\text{C}$ が好適である。またこの  
15 温度範囲でアルミナ皮膜の形成を行うと、 $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜が形成されやすいので好ましい。

- 上記のようにして $\alpha$ 型主体アルミナ皮膜を基板表面に形成することによって、基板、酸化物含有層および $\alpha$ 型主体のアルミナ皮膜が順次形成されたアルミナ皮膜被覆部材が実現でき、こうした部材は、耐摩耗性および耐熱性に優れたものとなり、切削工具等の素材として  
20 有用である。

- $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜はPVD法、より好ましくは反応性スパッタリング法で形成されるので、被覆する条件の選択により圧縮の残留応力を付与することができ、これは、被覆部材全体の強度を確保する上で好ましい。尚、反応性スパッタリング法で形成  
25 した $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜には、AlおよびO以外にArが微量含まれる。

上記のようにして $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜をc B N焼結体基材表面に形成することによって、基材上に酸化物含有層および $\alpha$ アルミナ皮膜が順次形成されたアルミナ皮膜被覆部材が実現でき、こうした部材は、耐摩耗性および耐熱性に優れたものとなり、切削  
5 工具等の素材として有用である。またこうした部材を製造するに当たっては、前記酸化物含有層および $\alpha$ アルミナ皮膜の各形成工程を、同一装置内で行うことが生産性向上の観点から好ましい。

#### (4) 第4の態様について

本発明者らは、 $\alpha$ 型結晶構造主体でかつ結晶粒が微細かつ均一で  
10 あるアルミナ皮膜（以下、単に「 $\alpha$ 型主体アルミナ皮膜」ということがある）を、前記基材や下地皮膜（第4の態様において、以下、特に断りのない限り「基材」には、基材上に予め下地皮膜が形成されたものを含める）の特性を維持できる約800℃以下の温度域で形成する方法（第4の態様）についても研究を進めた。

その結果、アルミナ皮膜を形成するにあたり、基材表面にガスイオンボンバード処理を施したのち表面を酸化処理しておくことによ  
15 って、アルミナ皮膜の結晶構造に占める $\alpha$ 型の割合が格段に向上し、かつアルミナ結晶粒が微細かつ均一なものとなることを見出し、上記本発明に想到した。上記方法が $\alpha$ 型主体アルミナ皮膜の形成に有効に作用するメカニズムは、後述する第4の態様に関する実施例に  
20 おける実験結果から、以下の様に一応推定される。

上述の通り、従来法によれば、C r N皮膜上にアルミナ皮膜を形成するにあたり、C r N皮膜の表面を酸化させることによって、 $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を形成できる。

この方法のメカニズムとして、アルミナ皮膜形成前に、成膜対象  
25 である上記C r N皮膜の表面を酸化性雰囲気に曝すことで、その表



面に $\alpha$ 型結晶構造のアルミナと同一の結晶構造を有する $\text{Cr}_2\text{O}_3$ が形成され、この表面状態が、アルミナ皮膜形成時における $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ結晶核の生成に好適であることが考えられる。

しかしながら、この方法でアルミナ皮膜を形成した場合には、該  
5 皮膜表面をSEMで観察すると、後述する第4の態様に関する実施  
例で比較例として示す様にアルミナ結晶粒が粗大化し、かつ疎らと  
なっている。その理由として、酸化処理表面の全ての領域が $\alpha$ 型結  
晶構造のアルミナ結晶核の生成に好適な状態でなく、具体的には、  
酸化処理前のCrN皮膜の表面状態が必ずしも均一でないことから、  
10 酸化処理後の表面も不均一な状態となっていることが考えられる。

これに対し、本発明の様にガスイオンボンバード処理を行ってか  
ら酸化処理した場合には、形成されたアルミナ皮膜の表面をSEM  
で観察すると、後述する本発明例として示す如く、 $\alpha$ 型結晶構造の  
アルミナの結晶粒は、従来法で成膜した場合より微細かつ均一にな  
15 っている。

これらの結果から、酸化処理前にガスイオンボンバード処理を施  
すことによって、酸化処理で形成される $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ結  
晶核の生成ポイントが、より多数かつ均一に存在するようになった  
と推定することができる。

20 このメカニズムについて詳細は明らかでないが、例えば次の様に  
考えることができる。即ち、第4の態様では、上記CrN等の皮膜  
表面に存在する吸着水分、コンタミネーション、自然酸化膜が、ガ  
スイオンボンバード処理で除去されて、酸素と化合しやすい状態と  
なった表面を酸化処理するため、皮膜表面に、 $\alpha$ 型結晶構造のアル  
25 ミナ結晶核の生成ポイントとなる酸化物が微細かつ均一に形成され  
たものと考えられる。

以下に、上記第４の態様における好ましい実施態様等について詳述する。

＜ガスイオンボンバード処理について＞

第４の態様は、上述の通り、アルミナ皮膜を形成するにあたり、  
5 基材表面にガスイオンボンバード処理を施したのち表面を酸化処理することを特徴とするものであり、該ガスイオンボンバード処理の詳細な条件まで特に限定されず、基材表面をエッチングできる条件を適宜採用すれば良い。

具体的な方法として例えば後述する図５に示す様に、フィラメン  
10 ト励起のプラズマを利用する次の様な方法が挙げられる。即ち、 $A_r$ 等の不活性ガスを真空チャンパー内に導入した状態で、フィラメントから熱電子を発生させて放電を生じさせ、該放電で生じたプラズマ中の $A_r$ 等のガスイオンを、基材に印加した負の電圧で加速して衝突させることで、基材表面をエッチングする方法である。

15 前記電圧の印加は、上記の通り負の直流電圧を連続的または断続的に印加する他、高周波の交流電圧を印加してもよい。

発生した $A_r$ 等のガスイオンを基材に向けて加速させ、該基材表面のエッチングを十分に行うには、前記負の直流電圧を $-100V$ 以上（好ましくは $-300V$ 以上）とするのがよい。しかし上記負  
20 の電圧が大きすぎると、アーク放電が生ずる等の悪影響が懸念されるため、 $-2000V$ 以下（好ましくは $-1000V$ 以下）に抑えるのがよい。また高周波の交流電圧を印加する場合には、発生するセルフバイアスを前記直流電圧と同程度とするのがよい。

使用するガスイオン種は、エッチング効果を有するものであれば  
25 特に限定されず、 $A_r$ 、 $K_r$ 、 $X_e$ 等の希ガスを使用することができ  
る。その中でも、比較的安価でありかつ一般に使用されている $A$

r ガスを使用することが好ましい。

上記プラズマの生成は、上記フィラメントによる方法の他、ホロカソード放電や R F（ラジオ周波数）放電等の方法で行ってもよい。

また、より簡便な方法として、A r 等の不活性ガスを真空チャン  
5   バー内に導入した状態で、基材に負の直流電圧または高周波の交流電圧を印加してグロー放電を発生させ、該放電で生じたプラズマ中のガスイオン（A r イオン等）を、印加した電圧で加速させてエッチングを行ってもよい。

ガスイオンボンバード処理の別の具体的態様として、イオンビー  
10   ムソースから発生させた高加速のガスイオンを、基材表面に衝突させる方法を採用することもできる。

＜第 4 の態様における基材および下地皮膜について＞

第 4 の態様では、基材として、切削工具等の部材を構成する基材をそのまま使用する他、耐摩耗性等の特性を付与すべく、該基材上  
15   に予め単層または多層の下地皮膜を形成したものをを用いることもできる。該基材や下地皮膜の具体的な種類まで規定するものではないが、優れた耐熱性や耐摩耗性等の要求される切削工具、摺動部材、金型等の製造に本発明法を適用する場合には、該基材や下地皮膜として下記のもの好ましく使用される。

20   基材としては、高速度鋼等の鋼系材料、超硬合金、サーメット、または c B N（立方晶窒化ほう素）焼結体やセラミックス焼結体を用いることができる。

基材上に下地皮膜を形成させたものをを用いる場合には、基材の種類は特に問わない。前記下地皮膜としては、例えば、周期律表の 4  
25   a 族、5 a 族および 6 a 族の元素、A l、S i、F e、C u 並びに Y よりなる群から選択される 1 種以上の元素と C、N、B、O の中

の 1 種以上の元素との化合物、または、これら化合物の相互固溶体、  
のいずれか 1 種以上を形成すれば、 $\alpha$  型結晶構造のアルミナ形成に  
有利な酸化物層ができるので好ましい。

上記下地皮膜の代表的なものとして、Ti (C, N)、Cr (C,  
5 N)、TiAl (C, N)、CrAl (C, N)、TiAlCr (C,  
N)、即ち、Ti、Cr、TiAl、CrAl、またはTiAlCr  
の、それぞれの炭化物、窒化物、炭・窒化物が挙げられ、切削工  
具等に汎用されている硬質皮膜として、例えばTiN、TiC、T  
iCN、TiAlN、CrN、CrAlN、TiAlCrNを単層  
10 または多層形成することができる。

下地皮膜の膜厚は、該皮膜に期待される耐摩耗性や耐熱性等を十  
分に発揮させるため、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上とするのがよく、より好まし  
くは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。しかし下地皮膜の膜厚が厚すぎると、切削  
時に該皮膜に亀裂が生じ易くなり長寿命化が図れなくなるので、下  
15 地皮膜の膜厚は $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下に抑え  
るのがよい。

上記下地皮膜の形成方法は特に限定されないが、PVD法で形成  
することが好ましく、該PVD法としてAIP（イオンプレーティ  
ング）法や反応性スパッタリング法を採用することがより好ましい。  
20 また、PVD法で硬質皮膜等の下地皮膜を形成する方法を採用すれ  
ば、下地皮膜の形成と後述する $\alpha$ 型主体アルミナ皮膜の形成を同一  
装置内で成膜を行うことができるので、生産性向上の観点からも好  
ましい。

#### <第 4 の態様における酸化処理方法について>

25 第 4 の態様では、前記ガスイオンボンバード処理後に下地皮膜表  
面の酸化処理を行う。該酸化処理の条件についても特に限定されな

いが、 $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ結晶核の生成に有利な酸化物含有層を効率よく形成するには、下記の条件で酸化を行うことが好ましい。

即ち、前記酸化は、酸化性ガス含有雰囲気で行うことが好ましい。その理由は効率よく酸化できるからであり、例えば酸素、オゾン、  
5  $\text{H}_2\text{O}_2$ 等の酸化性ガスを含むする雰囲気が挙げられ、その中には大気雰囲気も勿論含まれる。

また前記酸化は、基材温度を $650 \sim 800^\circ\text{C}$ に保持して熱酸化を行うことが望ましい。基材温度が低過ぎると十分に酸化が行われないからであり、好ましくは $700^\circ\text{C}$ 以上に高めて行うことが望ま  
10 しい。基材温度を高めるにつれて酸化は促進されるが、基材温度の上限は、本発明の目的に照らして $1000^\circ\text{C}$ 未満に抑えることが必要である。本発明では、 $800^\circ\text{C}$ 以下でも後述する $\alpha$ 型主体アルミナ皮膜の形成に有用な酸化物含有層を形成することができる。

上記酸化処理のその他の条件について格別の制限はなく、具体的  
15 な酸化方法として、上記熱酸化の他、例えば酸素、オゾン、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 等の酸化性ガスをプラズマ化して照射する方法を採用することも勿論有効である。

上記酸化処理工程は、次工程で使用するアルミナ皮膜の成膜装置中で行うのが望ましく、酸化性ガスの雰囲気中で基材温度を高めて  
20 上記熱酸化を行う方法が、好ましい実施形態として挙げられる。

＜第4の態様におけるアルミナ皮膜の形成方法について＞

$\alpha$ 型主体アルミナ皮膜の形成方法は特に限定されないが、CVD法では $1000^\circ\text{C}$ 以上の高温域で行う必要があるのが好ましくなく、低温域で成膜することのできるPVD法を採用することが望ましい。  
25 PVD法としてスパッタリング法、イオンプレーティング法、蒸着法等が挙げられるが、その中でも、スパッタリング法が好ましく、

特に反応性スパッタリングは、安価なメタルターゲットを用いて高速成膜を行うことができるので好ましい。

また、アルミナ皮膜形成時の基材温度も特に規定しないが、約 650 ~ 800℃ の温度域で行うと、 $\alpha$  型主体アルミナ皮膜が形成され易いので好ましい。更には、前記酸化処理工程に引き続き、酸化処理時の基材温度を一定に保って  $\alpha$  型主体アルミナ皮膜を形成すれば、基材や硬質皮膜の特性を維持できる他、生産性にも優れているので好ましい。

形成するアルミナ皮膜の膜厚は、0.1 ~ 20  $\mu\text{m}$  とすることが望ましい。該アルミナ皮膜の優れた耐熱性を持続させるには、0.1  $\mu\text{m}$  以上確保することが有効だからであり、より好ましくは 1  $\mu\text{m}$  以上である。しかしアルミナ皮膜の膜厚が厚すぎると、該アルミナ皮膜中に内部応力が生じて亀裂等が生じ易くなるので好ましくない。従って、前記膜厚は 20  $\mu\text{m}$  以下とするのがよく、より好ましくは 10  $\mu\text{m}$  以下、更に好ましくは 5  $\mu\text{m}$  以下である。

#### < 第 4 の態様における成膜プロセスについて >

前記下地皮膜の形成（基材上に下地皮膜を形成したものを用いる場合）、前記ガスイオンボンバード処理、前記酸化処理、および前記  $\alpha$  型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜の形成の全ての工程を、同一装置内で行えば、処理物を移動させることなく連続して処理を行うことができるので、 $\alpha$  型結晶構造主体のアルミナ皮膜で被覆された部材を効率よく製造することができる。

また、この様に同一装置内で行えば、下地皮膜形成時の基材温度（約 350 ~ 600℃ 程度）を低下させることなく、続けて前記ガスイオンボンバード処理や前記酸化処理を行うことができるので、基材の加熱に要する時間やエネルギーを抑えることもできる。

具体的には、AIP用蒸発源、マグネトロンスパッタリングカソード、ヒータ加熱機構、基材回転機構等を備えた後述する物理的蒸着装置に、例えば超硬合金製の基材を設置し、まず下地皮膜としてTiAlN等の硬質皮膜をAIP法等を採用して形成した後、真空チャンパー内にArを導入し、基材に負の直流電圧を印加してガスイオンボンバード処理を行い、次に、前述した様な酸素、オゾン、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>等の酸化性ガス雰囲気中で該硬質皮膜の表面を熱酸化させ、その後に反応性スパッタリング法等を採用して、α型結晶構造主体のアルミナ皮膜を形成することが挙げられる。

(5) 第5の態様について

本発明者らは、更に、α型結晶構造主体のアルミナ皮膜（以下、単に「α型主体アルミナ皮膜」ということがある）を、下地皮膜であるTiAlN等の硬質皮膜上や超硬合金やSiウエハ等の様々な基材上に、複雑な中間層を形成することなく、該基材や下地皮膜

（第5の態様においても、以下、特に断りのない限り「基材」には、基材上に予め下地皮膜が形成されたものを含める）の特性を維持できる約800℃以下の温度域で形成するための方法についても研究を進めた。

その結果、アルミナ皮膜を形成するにあたり、基材表面にメタルイオンボンバード処理を施したのち表面を酸化処理すればよいことを見出し、上記本発明に想到した。

まず、本発明のアルミナ皮膜の製造方法について概説する。成膜プロセスの温度に耐え得る基材として、例えば超硬工具（未コーティング）、Siウエハ等の基材、または該基材上に下地皮膜としてCrN、TiN、TiAlN、ダイヤモンド等の硬質皮膜を被覆したものに、後述する様な条件でメタルイオンボンバード処理を施す

と、加速された金属イオンが基材に衝突し、図 6 (a) の拡大図に示すように、金属イオン (M) による基材表面のエッチング、金属イオン (M) の堆積、および金属イオンの基材への注入 (図示せず) が同時に生じる。その結果、メタルイオンボンバード処理後の  
5 基材 2 1 (メタルイオンボンバード処理前の基材表面の位置は番号 1 5) 表面近傍には、メタルイオンボンバード処理に使用した金属が表層側に行くにつれて高濃度となる濃度勾配層 2 2 が形成される [図 6 (b)]。

そして上記濃度勾配層 2 2 の表面を酸化処理して、図 6 (c) に  
10 示すような酸化物含有層 2 3 を濃度勾配層 2 2 の表面に形成してから、アルミナ皮膜 2 4 の形成を行うことで、図 6 (d) に示す様な前記濃度勾配層 2 2 の表面側に、酸化物含有層 2 3 および  $\alpha$  型結晶構造主体のアルミナ皮膜 2 4 が順次形成された部材を得ることができる。

15 この様な  $\alpha$  型結晶構造主体のアルミナ皮膜の製造方法は、上記特開 2 0 0 2 - 5 3 9 4 6 号公報に示される従来の方法と比較して以下の様な特長を有する。

(A) メタルイオンボンバード処理で形成される濃度勾配層は、その表面が、窒化されていない金属層であるか、または窒素等が少  
20 量固溶した金属層であるため、窒化物皮膜を酸化する従来法と比較して酸化しやすく、結果として、酸化処理に要する時間を短縮することができる他、加熱による装置の負担を軽減することもできる。

(B) 形成される濃度勾配層は、上記図 6 (b) に示す通り、基材材料との混合層となっており、基材上に窒化物皮膜を設ける従来  
25 法よりもアルミナ皮膜以外の層の厚さを薄くでき、結果として、アルミナ皮膜以外の層による部材特性への悪影響を抑制することがで



きる。

また、形成される濃度勾配層は、基材と金属の混合層であるので、  
基材と該混合層との間には明瞭な界面が存在せず、本質的に密着性  
に優れている。従って、基材との密着性をより高めるには、上記構  
成を採用するのがよいことがわかる。

(C) また、メタルイオンボンバード処理を、次工程の酸化処理  
に適した基材温度で行うことで、追加の輻射加熱等を行って基材温  
度を高めなくとも、雰囲気酸化性を酸化性にするだけで速やかに酸化処理  
を行うことができ、生産性を高めることができる。

以下では、この第 5 の態様でアルミナ皮膜を形成するにあたり適  
用可能な条件や好適な条件について詳述する。

#### <メタルイオンボンバード処理について>

本発明法は、上述の通り、アルミナ皮膜の形成において、まず基  
材表面に、メタルイオンボンバード処理を施したのち表面を酸化処  
理することを特徴とするものであり、該メタルイオンボンバード処  
理の詳細な条件まで規定するものではないが、以下の条件を採用す  
れば、 $\alpha$  型結晶構造のアルミナを効率よく形成することができる。

金属イオンの発生源として、コランダム構造を有する酸化物を形  
成する金属材料を使用すれば、 $\alpha$  型結晶構造のアルミナを容易に形  
成できるので好ましく、該金属材料として、例えば、Al、Cr、  
Fe、またはこれら金属の合金や、これらの金属を主成分とする合  
金等が挙げられる。また、酸化物生成の標準自由エネルギーがアル  
ミニウムより大きい金属を選択してもよく、例えば Ti 等を使用す  
ることができる。

金属イオンの発生に真空アーク蒸発源を使用する場合には、ドロ  
ップレット放出が多いことが欠点として挙げられる。このような問

題点を解消するには、比較的高融点を有する金属材料（例えば、周期律表の 4 a 族、5 a 族、6 a 族の元素）を用いることが好ましい。尚、金属イオンを発生させる方法として、真空アーク蒸発源を用いずに行う方法であれば、上記問題は生じないので、融点に関係なく

5 金属材料を選択することができる。

以上のような観点から、金属イオンの発生源には、Cr、Ti またはこれらを含む合金を用いることが特に好ましい。

また、下地皮膜を形成する場合には、該下地皮膜を構成する金属を含むターゲットをメタルイオンボンバード処理に使用すれば、成

10 膜装置の構成をより簡単にすることができる。例えば、下地皮膜として TiN を形成する場合に、Ti ターゲットを用いてメタルイオンボンバード処理を行う方法が挙げられる。

金属イオンの発生は、高イオン化金属プラズマを生成できる方法で行えばよく、例えば真空アーク蒸発源を用い、真空アーク放電により金属ターゲット材を蒸発させる方法が挙げられる。真空アーク

15 蒸発源としては、フィルターの機構を具備してマクロパーティクルを低減できるものが特に望ましい。

上記真空アーク蒸発源を用いて前記金属プラズマを発生させる他、例えば、坩堝式のイオンプレーティング法に金属イオン化機構を付

20 加する方式や、スパッタリング蒸発源に RF（ラジオ周波数）コイルを付加してイオン化率を向上させる方式や、短時間に高パワーを集中させて蒸気のイオン化を促進する高パワーパルススパッタリング法等を採用することができる。

メタルイオンボンバード処理を行う場合には、基材に負のバイアス電圧を印加する必要がある。該バイアス電圧を基板に印加することで、真空アーク蒸発源で生成した金属イオンにエネルギーを与え

25

て基材表面に高速で衝突させ、前記図 6 (a) の拡大図に示すような基材のエッチング等を行うことができる。

上記エッチング等は、 $-100\text{V}$  程度と低電圧でも実現できるが、好ましくは $-300\text{V}$ 以上とする。より好ましくは $-600\text{V}$ 以上のバイアス電圧を印加する。該バイアス電圧の上限は特に設けないが、高い電圧を印加しすぎると、アーク放電が発生して基材に損傷が生じるといった不具合や、X線が発生するため、装置のX線遮断対策が必要となるので、バイアス電圧の上限は $-2000\text{V}$ 程度とするのが現実的であり、 $-1000\text{V}$ 以下でも上記濃度勾配層の形成を十分に行うことができる。バイアス電圧の印加は、連続的に行っても良いし、断続的に行っても良い。

尚、メタルイオンボンバード処理を施す表面がダイヤモンド、cBN、窒化物等の絶縁性の素材である場合には、上記バイアス電圧を有効に印加することが難しく、メタルイオンボンバード処理を十分に行うことができない。従ってこのような場合には、基材表面に導電性の層を形成してからバイアス電圧を印加するか、低バイアス電圧（約数十V）で金属イオンを照射して、基材表面に導電性の金属含有層を形成した後、前記レベルのバイアス電圧を印加すればよい。

上記の通り、直流電圧を連続的または断続的に印加する他、バイアス電圧を高い周波数（1～数百kHz）でパルス的に印加したり、RFを印加する方法を採用してもよく、これらの方法を、絶縁性の表面へのバイアス電圧の印加に採用してもよい。

真空アーク蒸発源を用いる場合には、雰囲気ガスを導入せずにメタルイオンボンバード処理を行うのが一般的である。しかし、真空アーク蒸発源の動作安定性を確保するという観点から、Ar等の不

活性ガス雰囲気や窒素雰囲気としてもよい。

また、真空アーク蒸発源を使用する場合、該真空アーク蒸発源から発生するマクロパーティクルが形成層に混入することを防止するため、少量の反応性ガスとして例えば窒素を導入し、窒素雰囲気下  
5 で処理を行ってもよい。しかし、この様に反応性ガス雰囲気とする場合、反応性ガスの分圧が1 Pa超になると、窒化物皮膜の形成時と同様の雰囲気となり、上記エッチング作用が弱まるので好ましくない。従って、反応性ガスは0.5 Pa以下、好ましくは0.2 Pa  
10 a以下、より好ましくは0.1 Pa以下の分圧となるようにするのが良い。

メタルイオンボンバード処理は、基材を300℃以上に加熱して行うのがよい。具体的には、例えば、後述する図7に示す成膜装置内の基材ホルダ（遊星回転治具）4に基材2をセットした後、真空  
15 となるまで排気を行い、その後、基材ホルダ（遊星回転治具）4を回転させながら、（輻射）ヒータ5で基材2の温度を高めることが挙げられる。

この様に基材温度を高めることによって、メタルイオンボンバード処理開始前に、基材表面に吸着したガスを放出できるので、メタルイオンボンバード処理時のアーク発生等を抑制することができ、  
20 安定した操業を行うことができる。

尚、メタルイオンボンバード処理時の基板温度は、前記ヒータによる加熱と、メタルイオンボンバード処理中に基材に与えられるバイアス電圧に相当するエネルギーによるので、該メタルイオンボンバード処理中の温度上昇を考慮した上で、予めヒータによる加熱温  
25 度の上限を決定すれば、エネルギー等のロスを抑えることができる。

<第5の態様における基材および下地皮膜について>

第5の態様においては、基材として、切削工具等の部材を構成する基材をそのまま使用できる他、耐摩耗性等の特性を付与すべく、該基材上に予め単層または多層の下地皮膜を形成したものをを用いることもできる。該基材や下地皮膜の具体的な種類まで規定するものではないが、優れた耐熱性や耐摩耗性等の要求される切削工具、摺動部材、金型等の製造に本発明法を適用するには、該基材や下地皮膜として下記のもの好ましく使用される。

基材としては、高速度鋼等の鋼系材料、超硬合金、サーメット、cBN（立方晶窒化ほう素）やセラミックスを含有する焼結体、または結晶ダイヤモンド等の硬質材料や、電子部材用のSiウエハ等の各種基材を用いることができる。

基材上に下地皮膜を形成させたものをを用いる場合には、例えば、周期律表の4a族、5a族および6a族の元素、Al、Si、Cu並びにYよりなる群から選択される1種以上の元素とC、N、B、Oの中の1種以上の元素との化合物、これら化合物の相互固溶体、およびC、N、Bの中の1種以上の元素からなる単体または化合物（例えば、気相成長させたダイヤモンド、cBN等）、よりなる群から選択される1種以上からなる皮膜を下地皮膜として形成することができる。

上記下地皮膜の代表的なものとして、Ti(C, N)、Cr(C, N)、TiAl(C, N)、CrAl(C, N)、TiAlCr(C, N)、即ち、Ti、Cr、TiAl、CrAl、またはTiAlCrの、それぞれの炭化物、窒化物、炭・窒化物が挙げられ、切削工具等に汎用されている硬質皮膜として、例えばTiN、TiC、TiCN、TiAlN、CrN、CrAlN、TiAlCrNを単層または多層形成することができる。

また、酸化物セラミックス（例えば Yttrium Stabilized Zirconia）等のいわゆるサーマルバリアコーティングを下地皮膜として形成してもよい。

下地皮膜の膜厚は、該皮膜に期待される耐摩耗性や耐熱性等を十分に発揮させるため、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上とするのがよく、より好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。しかし下地皮膜が耐摩耗性の硬質皮膜の場合は、膜厚が厚すぎると、切削時に該皮膜に亀裂が生じ易くなり長寿命化が図れなくなるので、下地皮膜の膜厚は $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下に抑えるのがよい。下地皮膜が上記の様な硬質皮膜でない場合は、膜厚の上限を特に設けなくてもよい。

上記下地皮膜の形成方法は特に限定されないが、耐摩耗性の良好な下地皮膜を形成するには、PVD法で形成することが好ましく、該PVD法としてAIP法や反応性スパッタリング法を採用することがより好ましい。また、PVD法で下地皮膜を形成する方法を採用すれば、下地皮膜と後述する $\alpha$ 型主体アルミナ皮膜を同一装置内で成膜することができるので、生産性向上の観点からも好ましい。

#### <第5の態様における酸化処理方法について>

第5の態様においては、前記メタルイオンボンバード処理後に下地表面の酸化処理を行う。該酸化処理の条件についても特に限定されないが、 $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ結晶核の生成に有利な酸化物含有層を効率よく形成するには、下記の条件で酸化を行うことが好ましい。

即ち、前記酸化は、酸化性ガス含有雰囲気で行うことが好ましい。その理由は効率よく酸化できるからであり、例えば酸素、オゾン、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 等の酸化性ガスを含有する雰囲気が挙げられ、その中には大気雰囲気も勿論含まれる。

また前記酸化は、基材温度を 650～800℃に保持して熱酸化を行うことが望ましい。基材温度が低過ぎると十分に酸化が行われないからであり、好ましくは 700℃以上に高めて行うことが望ましい。基材温度を高めるにつれて酸化は促進されるが、基材温度の  
5 上限は、本発明の目的に照らして 1000℃未満に抑えることが必要である。本発明では、800℃以下でも後述する  $\alpha$  型主体アルミナ皮膜の形成に有用な酸化物含有層を形成することができる。

尚、酸化処理は、前記メタルイオンボンバード処理時に加熱された基材を冷却することなく続けて行えば、加熱に要する時間やエネルギーを抑えることができる。そのためには、メタルイオンボンバード処理後すぐに、装置内を酸化性雰囲気にして酸化処理を行うことが推奨される。  
10

第 5 の態様における酸化処理のその他の条件について格別の制限はなく、具体的な酸化方法として、上記熱酸化の他、例えば酸素、  
15 オゾン、 $H_2O_2$  等の酸化性ガスをプラズマ化して照射する方法を採用することも勿論有効である。

＜第 5 の態様におけるアルミナ皮膜の形成方法について＞

$\alpha$  型主体アルミナ皮膜の形成方法は特に限定されないが、CVD 法では 1000℃以上の高温域で行う必要があるのが好ましくなく、  
20 低温域で成膜することのできる PVD 法を採用することが望ましい。PVD 法としてスパッタリング法、イオンプレーティング法、蒸着法等が挙げられるが、その中でも、スパッタリング法が好ましく、特に反応性スパッタリングは、安価なメタルターゲットを用いて高速成膜を行うことができるので好ましい。

また、アルミナ皮膜形成時の基材温度も特に規定しないが、約 6  
25 50～800℃の温度域で行うと、 $\alpha$  型主体アルミナ皮膜が形成さ

れ易いので好ましい。また、酸化処理時の基材温度を一定に保ってアルミナ皮膜を形成すれば、基材や硬質皮膜の特性を維持できる他、生産性にも優れているので好ましい。

形成するアルミナ皮膜の膜厚は、 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ とすることが望ましい。該アルミナ皮膜の優れた耐熱性を持続させるには、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上確保することが有効だからであり、より好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以上である。しかしアルミナ皮膜の膜厚が厚すぎると、該アルミナ皮膜中に内部応力が生じて亀裂等が生じ易くなるので好ましくない。従って、前記膜厚は $20 \mu\text{m}$ 以下とするのがよく、より好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以下である。

#### <第5の態様における成膜プロセスについて>

前記メタルイオンボンバード処理、前記酸化処理、および前記 $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜の形成の全ての工程を、同一装置内で行えば、処理物を移動させることなく連続して処理を行うことができるので、 $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜で被覆された部材を効率よく製造することができる。

また、基材として下地皮膜の形成されたものを用いる場合には、下地皮膜の形成、前記メタルイオンボンバード処理、前記酸化処理、および前記 $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜の形成の全ての工程を、同一装置内で行えば、下地皮膜形成時の基材温度（約 $350 \sim 600^\circ\text{C}$ 程度）を低下させることなく、続けて前記メタルイオンボンバード処理、前記酸化処理、および前記 $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜の形成を行うことができるので、基材の加熱に要する時間やエネルギーを抑えて、効率よく $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜で被覆された部材を製造することができる。

具体的には、例えば AIP 用蒸発源、マグネトロンスパッタリング



カソード、ヒータ加熱機構、基材回転機構等を備えた後述する物理的蒸着装置に、例えば超硬合金製の基材を設置し、まず下地皮膜としてTiAlN等の硬質皮膜をAIP法等を採用して形成した後、真空チャンバー内でCrイオンによるメタルイオンボンバード処理を行い、次に、前述した様な酸素、オゾン、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>等の酸化性ガス雰囲気中で該硬質皮膜の表面を熱酸化させ、その後に反応性スパッタリング法等を採用して、α型結晶構造主体のアルミナ皮膜を形成することが挙げられる。

＜第5の態様で形成されたα型結晶構造主体のアルミナ皮膜の被覆された部材について＞

基材（基材上に予め下地皮膜が形成されたものを含む）上に、α型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜が第5の態様で形成された部材であって、図6（d）に模式的に示す様に、基材表面近傍が、メタルイオンボンバード処理に使用した金属が表層側に行くにつれて高濃度となる濃度勾配層であり、該濃度勾配層の表面側に酸化物含有層およびα型結晶構造主体のアルミナ皮膜が順次形成されている部材も規定する。

この様な本発明の部材として、具体的には、例えば、基材が超硬合金製であり、下地皮膜（硬質皮膜）としてTiN、TiCN、TiAlN、多結晶ダイヤモンド、またはcBNを形成した旋削用やフライス用のスローアウェイチップや、基材が超硬合金製であり、下地皮膜（硬質皮膜）としてTiN、TiCNを形成したドリルやエンドミル、基材がサーメット製であり、下地皮膜（硬質皮膜）としてTiN、TiCNを形成したスローアウェイチップ等の切削工具、その他、基材がSiウエハである半導体構成部品、cBN焼結体工具、ダイヤモンド工具、基材が超硬合金製の金型または該基材

上に下地皮膜の形成された金型、基材が耐熱合金の高温用部材または該基材上に下地皮膜の形成された金型を挙げることができる。

(6) 第6の態様について

上述の通り、O.Zywitzki, G.Hoetzschiらは、

- 5 「Surf.Coat.Technol.」[86-87 (1996)p.640-647]で、高出力(11  
~17 kW)のパルス電源を用いた反応性スパッタリングにより、  
700~760℃の基材温度で鉄基材上にX線回折による観察で $\alpha$   
アルミナを含む皮膜が形成できること、および750~770℃の  
基材温度で実質的に $\alpha$ 皮膜が形成できたことを報告している。更に、  
10 O.Zywitzkiらは、上記と同様の成膜によって形成したアルミナ皮  
膜を透過型電子顕微鏡(TEM)によって詳細に観察し、 $\alpha$ アルミ  
ナの成長過程を報告している(Surf.Coat.Technol., 94-95  
(1997)p.303-308)。

- 一方、Y.Yamada-Takamuraらは、フィルター型真空アーク法によ  
15 る反応性成膜によって、780℃の基材温度で $\alpha$ アルミナ皮膜が形  
成できること、およびRF(ラジオ周波数)バイアスを印加するこ  
とによって、460℃でも $\alpha$ アルミナの生成が可能であることを報  
告している(Surf.Coat.Technol., 142-144 (2001)p.260-264)。

- この報告においても、TEMによるアルミナ皮膜断面観察を実施  
20 しているが、上記O.Zywitzkiらの報告と同様に皮膜成長の初期  
(即ち、皮膜における基材との界面)付近には $\gamma$ アルミナが形成さ  
れており、この中から $\alpha$ アルミナ結晶が成長しているとの詳細な観  
察結果が報告されている。

- これまで報告された技術では、いずれも皮膜の成長初期に $\gamma$ アル  
25 ミナを含むものであるが、この様に $\gamma$ アルミナを部分的に含む皮膜  
であっても、その皮膜を被覆した被覆部材が1000℃以上の高温

に曝された場合には、その部分の $\gamma$ アルミナが $\alpha$ アルミナに相変態を起す可能性がある。そして、この相変態は体積変化を伴って起こるので、皮膜のクラック発生の原因となる可能性が懸念される。また、このような体積変化を伴う相変態が皮膜と基材との界面で発生すると、皮膜の密着性に悪影響を及ぼすことが十分に予想される。

別の技術として、 $\alpha$ アルミナと同一の結晶構造を持つ $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ を $\alpha$ アルミナ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )の結晶核発生のテンプレートとして用いることによって、 $\alpha$ アルミナの低温成膜を可能にする方法も提案されている {例えば、特開2001-335917号公報

(特許請求の範囲、実施例等)、「J.Vac.Sci.Technol.」

(A20(6),Nov/Dec,2002,p.2134-2136)}。このうち特開2001-335917号公報によれば、Siウエハ上に $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 下地層を形成することによって、 $2 \times 10^{-6}$ Pa程度の真空雰囲気と、 $1\text{ nm/min}$ の低成膜割合にて成膜することを要件として、 $400^\circ\text{C}$ の基材温度で $\alpha$ アルミナが $0.18\text{ }\mu\text{m}$ の厚みで形成されたことが示されている。

更に、上記の様な処理温度の問題を解決することを目的にして、例えば特開2002-53946号公報には、格子定数が $4.779\text{ }\text{\AA}$ 以上 $5.000\text{ }\text{\AA}$ 以下で、膜厚が少なくとも $0.005\text{ }\mu\text{m}$ であるコランダム構造の酸化物皮膜を下地層として、該下地層上に $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ皮膜を形成する方法が開示されている。また、硬質皮膜としてTi、CrおよびVよりなる群から選択される1種以上の元素とAlとの複合窒化皮膜を形成した上に、中間層として $(\text{Al}_z, \text{Cr}_{(1-z)})\text{N}$  (但し、 $z$ は $0 \leq z \leq 0.90$ ) からなる皮膜を形成し、更にこの皮膜を酸化処理することによってコランダム構造の酸化物皮膜を形成した後、該酸化皮膜上に $\alpha$ 型結晶構造のア

ルミナを形成することが有用である旨も示されている。この方法では、比較的低温の基板温度で結晶性の $\alpha$ アルミナが形成できるとされている。

しかしながら、これら特開 2 0 0 1 - 3 3 5 9 1 7 号公報、特開  
5 2 0 0 2 - 5 3 9 4 6 号公報および「J.Vac.Sci.Technol.」

(A20(6), Nov/Dec, 2002, p. 2134-2136) の技術においても、形成されるアルミナ皮膜についてのミクロな結晶相の検出は行われているとは言えず、界面付近におけるアルミナの結晶構造については全く不明の状態である。こうしたことから、これまで P V D 法によって  
10 形成されたアルミナ皮膜では、少なくとも皮膜形成初期の結晶が微細な領域では、 $\gamma$ アルミナが存在しており、 $\alpha$ 型結晶構造のアルミナはこうした $\gamma$ アルミナの中から成長しているものと考えられる。

そこで、本発明者らは、実質的に $\alpha$ 結晶構造からなるアルミナ皮膜を製造するための手段について、特にアルミナ皮膜の結晶成長開始部分となる基材（若しくは基材表面に形成された下地皮膜）の表面性状に着目して検討した。  
15

その結果、イオンボンバード処理やコランダム構造を有する酸化物粉末による表面傷つけ処理等の前処理を基材表面に施して、基材表面に微細な傷や凹みを多数形成してから、該被処理表面を所定の  
20 温度で酸化処理し、その後アルミナ皮膜の形成を行えば、少なくとも皮膜の成長開始部（即ち、酸化物含有層とアルミナ皮膜の界面）が微細な構造の $\alpha$ アルミナ結晶の集合体で形成されており、その結晶微細部においては $\alpha$ アルミナ以外の結晶相が観察されないことが判明したのである。また、上記のような前処理を行わずとも、酸化  
25 処理条件（処理温度）をより厳密に設定してやれば、その後に形成されるアルミナ皮膜は上記と同様の結晶形態になることも分かった。

このようなアルミナ皮膜は、 $1000^{\circ}\text{C}$ 以上の高温雰囲気下で用いても、既に最も熱的に安定な構造の $\alpha$ アルミナのみで構成されているので、これ以上結晶形の変態を起こすことなく、結晶の体積変化などによる皮膜界面付近でのクラックや剥離等が発生することがなくなるのである。

本発明のアルミナ皮膜では、微細構造を有する皮膜成長開始部だけでなく、皮膜のあらゆる箇所において $\alpha$ アルミナ以外の結晶が観察されることがないことが好ましいが、上記処理条件を適切に設定することによって、こうしたアルミナ皮膜を形成できる。

$\alpha$ 型結晶構造のアルミナ皮膜の膜厚は、 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ とすることが好ましく、より好ましくは $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 程度である。 $0.5 \mu\text{m}$ は、本発明における「皮膜成長開始部」に相当する厚みであると共に、耐熱性の皮膜としての性能が発揮される最小限の厚みである。また皮膜厚みを $20 \mu\text{m}$ 以下とすることで、皮膜内部応力による悪影響（亀裂の発生）を避けることができる。また、成長する結晶が極端に粗大化するのを防止するという観点からすれば、 $5 \mu\text{m}$ 以下とするのがよい。

第6の態様において $\alpha$ 型結晶構造を有するアルミナ皮膜を形成する手段としては、CVD法は $1000^{\circ}\text{C}$ 以上の高温で行う必要があるので好ましくなく、比較的低温域で成膜することのできるPVD法を採用する。こうしたPVDのうち、スパッタリング法、特に反応性スパッタリング法では、アルミナのような高絶縁性皮膜を妥当な成膜速度で形成するのに適しており、生産性の点からも好ましい。このときの成膜速度は、少なくとも $0.1 \mu\text{m/hr}$ 以上確保でき、生産性をより高めるべく $0.5 \mu\text{m/hr}$ 以上としてもよい。

また上記アルミナ皮膜を形成するときの基材温度は、前処理の有

無、基材や下地皮膜の種類等によって最適値が異なるが、前処理を施す場合には、少なくとも700℃以上を確保する必要がある。これよりも低い温度になると $\alpha$ 結晶構造のアルミナ皮膜を形成することが難しくなる。

- 5 一方、 $\alpha$ アルミナをPVD法で形成する目的の一つとして挙げられる「プロセスの低温化」の観点からは、例えば下地皮膜として形成されることのあるTiAlN等の皮膜の特性が劣化しない800℃以下でアルミナを成膜するのが好ましい。尚、ここでいう「基材温度」とは、超合金製や炭素鋼製、工具鋼製等の基材および該
- 10 基材上に形成された下地皮膜の温度の意味である。

- 第6の形態では、アルミナ皮膜の形成に先立ち、基材表面若しくは基材上に予め形成された下地皮膜の表面を酸化（酸化処理工程）して酸化物含有層を形成する。この酸化処理工程は、処理の効率の観点から、或は、形成した酸化物含有層表面への大気中の水蒸気の
- 15 吸着を防止する観点から、次の工程で成膜するアルミナ皮膜を形成する装置（真空チャンバー）内で行うことが望ましく、酸化性ガスの雰囲気下で基材温度を高めて行う熱酸化が好ましい方法である。このときの酸化性ガス雰囲気としては、例えば酸素、オゾン、 $H_2O_2$ 等の酸化性ガスを含有する雰囲気が挙げられ、その中には大気
- 20 雰囲気も勿論含まれる。

- また前記酸化は、前処理の有無、基材や下地皮膜の種類等によって最適な基材温度が異なるが、例えば下地皮膜がCrNでガスイオンボンバードや傷つけの前処理を施す場合には、少なくとも700℃以上に保持して熱酸化を行う必要がある。これに対して、例えば
- 25 下地皮膜がCrNで前処理を施さない場合や、下地皮膜がTiAlNでガスイオンボンバードや傷つけの前処理を施した場合、或は

基材や下地を限定しないがCrによるメタリオンボンバードによる前処理を施した場合には、基材温度を750℃以上にして酸化処理を行う必要がある。基材温度が上記各温度よりも低過ぎると十分に酸化が行われず、アルミナ皮膜形成条件を適切にしても希望する

5    αアルミナが形成されない。

基材温度を高めるにつれて酸化は促進されるが、基材温度の上限は、本発明の目的に照らして1000℃未満に抑えることが必要である。800℃以下でも本発明のアルミナ皮膜の形成に有用な酸化物含有層を形成することができる。従って、本発明のαアルミナ皮

10  膜を得るためには、酸化処理工程およびアルミナ皮膜形成工程における基材温度を、前処理の有無に応じて適切な基材温度範囲を設定して連続的に（好ましくは同一装置内で同一の基材温度で）行うようにすれば良い。

第6の態様で上記アルミナ皮膜を形成するにあたり、上記酸化処理における基材温度以外の他の条件については格別の制限はなく、

15  具体的な酸化方法として、上記熱酸化の他、例えば酸素、オゾン、 $H_2O_2$ 等の酸化性ガスをプラズマ化して照射する方法を採用することも勿論有効である。上記のような酸化物含有層を形成すれば、その表面にα型結晶構造のアルミナの皮膜膜を確実に形成すること

20  ができる。

第6の態様では、上記アルミナ皮膜を製造するに際して、必要によってガスイオンボンバード処理やコランダム構造の酸化物粉末による表面傷つけ処理等の前処理を基材表面に施す。こうした前処理を施すことによって、その後の酸化処理およびアルミナ皮膜形成を

25  比較的低い温度（700℃以上）で行う場合でも、α結晶構造のアルミナ皮膜が得られる。これらの前処理による作用は次の様に考え

られる。

上記イオンボンバード処理は、上述の通り、A r 等の不活性ガスを真空チャンバー内に導入した状態で、基材に負のバイアス電圧

（直流電圧若しくは高周波の交流電圧）を印加してグロー放電を発生させ、該グロー放電により生じたプラズマ中のA r 等のガスイオンを基材に高速で衝突させることによって、基材表面をエッチングさせる方法である。この処理により次工程の酸化処理で形成される $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ結晶核の生成ポイント（酸化物ポイント）がより多数且つ均一に形成されることになる。

一方、コランダム構造の酸化物粉末による表面傷つけ処理とは、例えば $\alpha$ 型結晶構造（コランダム構造）のアルミナ粉末を用いて、基材表面を研磨するか、或は該粉末を分散させた液体中に基材を浸漬して超音波印加を行うことによって、粉末の形状を反映した形状の微細な傷や凹みを基材表面に形成するものである。

また、この処理によって、 $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ粉末が基材表面に極微量残存する可能性もある。これらの傷や凹み或は極微量のアルミナ粉末の残存によって、上記と同様に次工程の酸化処理で形成される $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ結晶核の生成ポイント（酸化物ポイント）がより多数且つ均一に形成されることになる。

尚、こうした処理で用いる粉末としては、 $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ粉末に限らず、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ や $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等のコランダム構造を有する粉末も適用できるが、最表面に形成されるアルミナ皮膜と同じ $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ粉末を用いることが好ましい。また、前記粉末は、微細なアルミナ皮膜を形成するという観点から、サイズのより小さいものを用いることが好ましく、平均粒子径が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下のもの、より好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものを用いるのが良い。



また、別の前処理の手法として、上記メタルイオンボンバード処理が挙げられる。メタルイオンボンバード処理は、上述の通り、例えば真空アーク蒸発源を用い、真空アーク放電により金属ターゲット材を蒸発させ、生成した金属イオンにバイアス電圧でエネルギーを与えて基材に高温で衝突させ、最表面においては前記メタルの含有量が多い基材（或は下地層）と前記メタルとの混合層を形成するものである。

尚、このときの下地皮膜の膜厚は、硬質皮膜として期待される耐摩耗性を十分に発揮させるため、 $0.5\mu\text{m}$ 以上とするのがよく、より好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上である。しかし下地皮膜の膜厚が厚すぎると、切削時に該下地皮膜に亀裂が生じ易くなり長寿命化が図れなくなるので、硬質皮膜の膜厚は $20\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下に抑えるのがよい。

別の種類の下地皮膜としては、酸化物セラミックス（例えば Yttrium Stabilized Zirconia）等のいわゆるサーマルバリアコーティングを用いることも出来る。この場合は、特に膜厚に制約はない。

上記下地皮膜の形成方法は特に限定されないが、耐摩耗性の良好な硬質皮膜を形成するには、PVD法で形成することが好ましく、該PVD法としてAIP法や反応性スパッタリング法を採用することがより好ましい。また、PVD法で下地皮膜を形成する方法を採用すれば、下地皮膜の形成と $\alpha$ アルミナ皮膜の形成を同一装置内で成膜を行うことができるので、生産性向上の観点からも好ましい。

#### （7）成膜用装置（物理的蒸着装置）について

上述の通り、例えば硬質皮膜として多く利用されるTiAlN系やTiN、TiCNのような硬質皮膜上に、コランダム構造の酸化

物を形成する下地層等の特別な中間層等を形成せずとも、上記 $\alpha$ アルミナ皮膜を形成する方法について研究開発を行い、その結果として、上述の通り、基材表面に形成したTiAlNやTiN、TiCNなどの硬質皮膜等の表面を約650℃～800℃の酸化雰囲気  
5 暴露した後に、例えば反応性スパッタリング法により650℃～800℃程度の温度でアルミナ皮膜を形成すればよいことが分かった。

また、特にTiAlN皮膜の上に $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を形成する場合に、当該皮膜表面にボンバード処理を施し、その後に該表面を650℃～800℃の酸化雰囲気暴露してから、  
10 反応性スパッタリング法により650℃～800℃程度の温度でアルミナ皮膜を形成すれば、 $\alpha$ 型結晶以外の結晶相が減少し、更に、結晶粒のより微細かつ緻密なアルミナ皮膜を得ることができ  
ることが分かった。

そして本発明者らは、この様な本発明の作用効果を具体的かつ効  
15 率よく実現すべく、使用する装置についても検討を行ったところ、下記に示す構成にすれば、TiN、TiCN、TiAlN等の実用的な硬質皮膜（下地皮膜）の上に、上記特別な中間層を配することなく $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜などの特に高耐熱性に優れた高純度の酸化物系皮膜を効率よく安定して形成できることや、  
20 該アルミナ皮膜の形成に至る全ての処理工程を同一装置内で実施し得ることを見出した。以下、上記課題を達成し得た本発明の物理的蒸着装置について詳述する。

先ず、本発明の実施形態の概要について説明する。本発明の装置は、その基本構成として、真空チャンバー、基材ホルダ（遊星回転  
25 治具）、不活性ガス及び酸化性ガスの導入機構、プラズマ源、スパッタリング蒸発源、輻射型過熱機構、及びバイアス電源をそれぞれ

備えている。

基材ホルダ（遊星回転治具）は、複数の基材を保持するためのもので、真空チャンバーの底面に回転自在に配置されている。真空チャンバーの底面上には回転テーブルが配設され、基材ホルダ（遊星  
5 回転治具）は、この回転テーブル上に複数個設置されて、回転テーブル上で回転（自転）自在に設けられたものが好ましい。尚、真空チャンバーの底面ではなく上面に配置することもできる。

また、不活性ガス及び酸化性ガス導入機構は、真空チャンバー内の雰囲気の不活性ガス及び／または酸化性ガスとするために設けられたものである。該導入機構は、これらのガス源と真空チャンバー  
10 の上部を接続する導入配管であり、それぞれ流量調整弁を備えている。前記不活性ガスとして例えばアルゴンを用いることができる。アルゴンがプラズマ源により励起されてアルゴンプラズマを生成し、このアルゴンイオンによって、基材となるTiAlN、TiN、TiCなどの  
15 硬質皮膜（下地皮膜）の表面をイオンボンバード処理して、該表面のクリーニングを行うことができる。

前記酸化性ガスとしては、酸素、オゾン、過酸化水素などを用いることができ、これらのガスを真空チャンバー内に供給することにより、クリーニング後の上記硬質皮膜（下地皮膜）を酸化すること  
20 ができる。さらに、この酸化性ガスと前記アルゴン等の不活性ガスとの混合ガスを真空チャンバー内に供給すれば、プラズマガスとなって、反応性スパッタリングによる成膜、すなわち前記硬質皮膜（下地皮膜）の表面に $\alpha$ 型結晶構造を有する所謂 $\alpha$ アルミナなどの高耐熱性酸化物系皮膜を形成することができる。

前記プラズマ源は、前記イオンボンバード処理や反応性スパッタ  
25 リングによる成膜のためのプラズマガスを生成させる機構を備えた

ものであり、基材ホルダ（遊星回転治具）に対向する位置に配置されている。このプラズマ源としては、フィラメント励起、ホロカソード放電、RF放電など各種のタイプのものを使用することができる。

- 5      スパッタリング蒸発源は、反応性スパッタリングに使用されるターゲット材をカソードとしたものであり、これも基材ホルダ（遊星回転治具）に対向する位置に配置するのがよい。 $\alpha$ アルミナなどの高耐熱性皮膜を形成するときは金属アルミニウムが使用される。

- 10      輻射型加熱機構は、基材を所定温度に加熱するために設けられたものであり、基材ホルダ（遊星回転治具）に対向する位置に配置するのがよい。この輻射型加熱機構の加熱能力は、基材ホルダ（遊星回転治具）に支持される基材を650～800℃に昇温、保持することが必要である。基材表面にあらかじめ形成された前記硬質皮膜（下地皮膜）を650～800℃の温度で加熱することによって、  
15      硬質皮膜（下地皮膜）の表面を十分に酸化することができる。

また、上記酸化処理に引き続いて行われる反応性スパッタリングによる前記高耐熱性皮膜の硬質皮膜（下地皮膜）上への成膜も、この温度範囲で加熱、保持して有利に達成することができる。

- 20      こうした硬質皮膜（下地皮膜）の熱酸化や反応性スパッタリングによる高耐熱性皮膜の形成は、650℃未満では不十分であり好ましくない。一方、上記酸化処理工程やアルミナ皮膜形成工程（反応性スパッタリング工程）では、輻射型加熱機構が800℃を超えずとも、上記酸化処理やアルミナ皮膜の形成を行うことができる。また、800℃を超える高温にすると硬質皮膜の特性を劣化させるお  
25      それがある。しかし、同一装置内で、AIP（アークイオンプレーティング）法を採用してTiAlN、TiN、TiC等の硬質皮膜を基材上に

形成させる場合には、輻射型加熱機構は、上記 A I P 法の実施にも適した加熱能力を備えていることが好ましい。

前記基材ホルダ（遊星回転治具）に接続されたバイアス電源は、該基材ホルダ（遊星回転治具）に負のパルス状のバイアス電圧を印加することのできるものであることが必要である。これによって前記イオンボンバード工程において、絶縁膜が付着した基材ホルダ（遊星回転治具）を使用する場合でも、安定した電圧を印加することができる。

さらに本装置の構成としてアーク蒸発源を含めることができる。アーク蒸発源も、前記スパッタリング蒸発源と同様に前記基材ホルダ（遊星回転治具）に対向する位置に配置されるものである。このアーク蒸発源を設けることによって前記 A I P による成膜も本装置によって可能となる。

次に、本発明の実施形態の具体例について図面を参照しながら詳述する。図 8 には、本発明の物理的蒸着装置の断面説明図を示す。当該装置は断面（横断面）が正八角形を有する真空チャンバー 1 内に、円形の回転テーブル 3 が設置され、この円形の回転テーブル 3 上にはその周方向に等間隔で配列された複数（図例では 6 個）の基材ホルダ（遊星回転治具） 4 が載設されている。処理対象となる基材 2 はこの基材ホルダ（遊星回転治具） 4 に保持され、前記回転テーブル 3 の回転と基材ホルダ（遊星回転治具） 4 の回転により遊星回転する機構となっている。

また、回転テーブル 3 上の中央部、すなわち基材ホルダ（遊星回転治具） 4 に対向する内側中央には、円筒状の輻射型加熱ヒータ 5 が配設される一方、真空チャンバー 1 の内側面（八面）の互いに対向する二面にも、基材ホルダ（遊星回転治具） 4 にそれぞれ対向

する平面状の輻射型加熱ヒータ 5 2、5 2 が回転テーブル 3 を挟んで互いに向かい合った状態で設けられ、これら 5 1 及び 5 2 が基材加熱機構 5 を構成している。

5 輻射型加熱ヒータ 5 2 の内側には、雰囲気ガスをプラズマガスに励起するためのプラズマ源 8（図上はプラズマ発生用に設置したフィラメントを図示）が配置され、また、真空チャンバー 1 の別の内側面の二面には基材ホルダ（遊星回転治具）4 に対向する位置に反応性スパッタリング用のスパッタリング蒸発源 6、6 が、回転テーブル 3 を挟んで互いに向かい合った状態で設けられている。さらに、  
10 真空チャンバー 1 の他の内側面の二面には同様に基材ホルダ（遊星回転治具）4 に対向する位置に A I P 用のアーク蒸発源 7、7 が、回転テーブル 3 を挟んで互いに向かい合った状態で設置されている。なお、このアーク蒸発源 7、7 は必要としない場合もあるため、図面では点線で表している。

15 そして、この真空チャンバー 1 の上部の適当な位置に、プラズマ発生用の不活性ガス 9 または酸化処理用の酸化性ガス 1 0 などをチャンバ内に導入するためのガス導入管 1 1 が連通して接続されており、同真空チャンバー 1 の下部の適当な位置には、真空排気または処理後の排ガス 1 2 を排出するための排ガス管 1 3 が連通して接続  
20 されている。

図 8 中の番号 1 4 は、基材ホルダ（遊星回転治具）4 に接続されて該基材ホルダ（遊星回転治具）4 に負のパルス状のバイアス電圧（1 0 0 V ～ 2 0 0 0 V）を印加することのできるバイアス電源を示している。

25 本実施形態によれば、上述のように真空チャンバー 1 内に基材ホルダ（遊星回転治具）4、不活性ガス及び酸化性ガス導入機構、プ

ラズマ源、スパッタリング蒸発源 6、アーク蒸発源 7、輻射型加熱ヒータ 5 1, 5 2、及びバイアス電源 1 4 などが配設された装置であるため、工具や耐摩耗部材などの基材表面に A I P によって硬質皮膜等の下地皮膜を形成する工程、この硬質皮膜等の下地皮膜の表面をイオンボンバード処理する工程、次にこの硬質皮膜等の下地皮膜の表面を熱酸化処理する工程、さらに熱酸化処理後の硬質皮膜の表面に反応性スパッタリングにより  $\alpha$  アルミナなどの高耐熱性酸化系皮膜を形成する工程といった物理的蒸着処理関連の全ての工程を単一の装置で実施することができる。

また、回転テーブル 3 とこのテーブル上に設けられた複数の基材ホルダ（遊星回転治具） 4 とにより、基材 2 をチャンバ 1 内で遊星回転運動させることができ、このため上記各工程における基材 2 の処理を均一に行うことができる。つまり、硬質皮膜を基材の全面に亘って一定の割合でイオンボンバードや熱酸化することができ、また反応性スパッタリングや A I P による硬質皮膜や酸化系皮膜の成膜においても基材の全面に亘りその厚みが均一な膜を形成することができる。これにより密着性に優れた高耐熱性皮膜を得ることができる。

さらに輻射型加熱ヒータ 5 1 と 5 2 の双方を装備することにより、回転テーブル 3 の回転に伴って周回・通過する基材 2 を同テーブル 3 の中心側とチャンバ 1 の壁側の内外から同時に効果的に加熱することができ、熱酸化や成膜などの処理工程における生産性を向上させることができる。加えて、負のパルス状のバイアス電圧を印加可能なバイアス電源 1 4 を基材ホルダ（遊星回転治具） 4 に接続して設けることで、基材ホルダ（遊星回転治具） 4 の連続使用に伴って絶縁性を帯びやすいアルミナ皮膜などが基材ホルダ（遊星回転治

具) 4等に形成されている場合でも、チャージアップを原因とする  
アーク放電などを起こすことなく、安定した電圧を印加することが  
できる。そしてこのように電圧の印加が安定した成膜を行うことで、  
結果として密着性の高い皮膜を有した切削工具などの製品が得られ  
る。

本実施形態にあっては、更に、断面が正八角形の真空チャンバー  
1を採用すると共に、スパッタリング蒸発源6、アーク蒸発源7、  
平面状の輻射型加熱ヒータ52などの必要構成要素を同チャンバ1  
の6つの内側面にそれぞれ互いに対向させて一対配設した構造であ  
るため、スペースに無駄のないコンパクトな装置となっている。

図9及び図10は、具体的な実施形態を示した物理的蒸着装置の  
断面説明図であるが、いずれも基本的な構成は図8と共通している  
ため、図8と相違している構成について説明する。

図9の装置は、真空チャンバー1の断面形状が正六角形であり、  
スパッタリング蒸発源6、アーク蒸発源7及び平面状の輻射型加熱  
ヒータ52が、チャンバ1の6つの全ての内側面に同様にそれぞれ  
互いに対向させて一対設けられた構造となっている。また、図9の  
装置は、真空チャンバー1の断面形状が正方形を有したもので、こ  
の場合はスパッタリング蒸発源6と平面状の輻射型加熱ヒータ52  
が、同チャンバ1の4つ全ての内側面にそれぞれ互いに対向させて  
一対設けられた構造となっている。

これら図9及び図10の実施形態とすれば、図8の実施形態より  
も一層コンパクトな構造にすることができる。尚、図8～図10の  
形態において輻射型加熱ヒータ52の形状はその基材ホルダ(遊星  
回転治具)4に対向する全面が平板状となっているが、これに限ら  
ず、例えば回転テーブル3の周面の曲率に合わせた曲面状のものを



採用することができる。また、プラズマ源 8 の配置は同ヒータ 5 2 の前でなくても良い。

## 実施例

- 5      以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。

### (1) 第 1 の態様に関する実施例

#### 10      <実施例 1>

まず、前記第 1 手段（第 1 ①②の態様）に関する実施例を示す。  
サイズが 12.7 mm × 12.7 mm × 5 mm で超硬合金製の基材を、鏡面研磨（ $R_a = 0.02 \mu m$  程度）し、アルカリ槽と純水槽中で超音波洗浄してから乾燥したものを、積層皮膜の被覆に用いた。

- 15      本実施例では、硬質皮膜の形成、該硬質皮膜の酸化処理、および  $\alpha$  型主体アルミナ皮膜の形成を、前記図 4 に示す真空成膜装置（株式会社神戸製鋼所製 AIP-S40 複合機）で行った。

20      基材上への硬質皮膜の形成は、図 4 に示す装置 1 で AIP 用蒸発源 7 を用い AIP 法（アークイオンプレーティング法）で行い、膜厚が 2 ~ 3  $\mu m$  の、Ti と Al の原子比（Ti : Al）が 0.5 : 0.45 の TiAlN 硬質皮膜、または Ti、Al および Cr の原子比（Ti : Al : Cr）が 0.10 : 0.65 : 0.18 の TiAlCrN 硬質皮膜を形成した。また比較例 1 として、上記 TiAlN 皮膜上に、更に AIP 法で CrN 皮膜を形成した。

- 25      上記硬質皮膜の酸化、または硬質皮膜上に形成された CrN 膜の酸化は、次の様にして行った。即ち、試料（基材）2 を装置 1 内の

回転テーブル 3 上の基材ホルダ（遊星回転治具） 4 にセットし、装置内がほぼ真空状態となるまで排気した後、装置内部の側面に 2 箇所と中央部に設置したヒータ 5 で試料を表 1 に示す温度（酸化処理工程での基板温度）となるまで加熱した。試料の温度が所定の温度となった時点で、装置 1 内に、酸素ガスを流量 200 s c c m、圧力 0.5 Pa となるよう導入し、20 分間または 60 分間加熱保持して酸化を行った。

尚、上記硬質皮膜の形成、酸化処理および後述するアルミナ成膜は、前記図 4 における回転テーブル 3 を回転（公転）させるとともに、その上に設置した基材ホルダ（遊星回転治具） 4 も回転（自転）させながら行った。本実施例では、回転テーブル 3 の回転数を 3 r p m とし、基材ホルダ（遊星回転治具） 4 の回転数を 20 r p m にして回転させながら、酸化処理およびアルミナ成膜を行った。

次に、 $\alpha$  型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を前記酸化物含有層上に形成した。該アルミナ皮膜の形成は、アルゴンと酸素雰囲気中で、基板温度を前記酸化処理工程とほぼ同程度とし、図 4 における 1 台又は 2 台のアルミニウムターゲットを装着したスパッタリングカソード 6 に約 3 k W のパルス D C 電力を加え、反応性スパッタリング法を採用して行った。尚、アルミナ皮膜の形成時には、試料（基板）温度が酸化処理時よりも若干上昇した。また該アルミナ皮膜の形成は、放電電圧およびアルゴン－酸素の流量比率をプラズマ発光分光法を利用して制御し、放電状態をいわゆる遷移モードにして行った。

この様にして形成された積層皮膜の表面を薄膜 X 線回折装置で分析し、最表面皮膜として形成されたアルミナ皮膜の結晶構造を特定した。即ち、後述する図 1 1 や図 1 2 に示される様な X 線回折測定

- 結果から、 $\alpha$ 型結晶構造のアルミナを代表するX線回折ピークとして $2\theta = 25.5761 (^{\circ})$ のピーク強度 $I_{\alpha}$ を選択し、 $\gamma$ 型結晶構造のアルミナを代表するX線回折ピークとして $2\theta = 19.4502 (^{\circ})$ のピーク強度 $I_{\gamma}$ を選択し、この強度比： $I_{\alpha} / I_{\gamma}$ 値の大きさから、
- 5  $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ形成の程度を評価した。これらの結果を表1に併記する。

表 1

|        | 硬質皮膜      | 酸化工程 |      | アルミナ膜の成膜工程 |           |      | アルミナ膜の測定結果   |                        |                           |
|--------|-----------|------|------|------------|-----------|------|--------------|------------------------|---------------------------|
|        |           | 基板温度 | 加熱時間 | 電力         | 使用スパッタ源台数 | 基板温度 | 膜厚           | I $\alpha$ /I $\gamma$ | 結晶構造                      |
| 本発明例 1 | TiAlN     | 780℃ | 20分  | 3 kW       | 2 台       | 780℃ | 2 $\mu$ m    | $\gamma$ ピーク検出されず※1    | $\alpha$ 型                |
| 比較例 1  | TiAlN+CrN |      |      |            |           |      | 2 $\mu$ m    | $\gamma$ ピーク検出されず※1    | $\alpha$ 型                |
| 本発明例 2 | TiAlN     | 750℃ | 20分  | 3 kW       | 1 台       | 770℃ | 1.15 $\mu$ m | 2.8                    | $\alpha$ 型主、 $\gamma$ 型従  |
| 本発明例 3 | TiAlCrN   |      |      |            |           |      | 1.15 $\mu$ m | 2.9                    | $\alpha$ 型主、 $\gamma$ 型従  |
| 本発明例 4 | TiAlN     | 740℃ | 60分  | 3 kW       | 1 台       | 770℃ | 0.9 $\mu$ m  | $\gamma$ ピーク検出されず※1    | $\alpha$ 型                |
| 比較例 2  | TiAlN     | 635℃ | 20分  | 3 kW       | 1 台       | 670℃ | 1.3 $\mu$ m  | 1.4                    | $\alpha$ 型と $\gamma$ 型の混合 |
| 比較例 3  | TiAlN     | 580℃ | 20分  | 3 kW       | 2 台       | 590℃ | 2 $\mu$ m    | $\alpha$ ピーク検出されず※2    | $\gamma$ 型                |

※1 2 $\theta$  = 19.4502° のピーク検出されず※2 2 $\theta$  = 25.5761° のピーク検出されず

図 1 1 は、本発明例 1 の積層皮膜表面を薄膜 X 線回折装置で測定した結果である。この図 1 1 に示される X 線回折の主要なピークが、 $TiAlN$ に起因する回折ピークと最表面に形成された  $\alpha$  型結晶構造のアルミナの回折ピークであることから、本発明例 1 の皮膜は、  
5 硬質皮膜上に  $\alpha$  型結晶構造主体のアルミナ皮膜が形成されたものであることがわかる。

また図 1 2 は、比較例 1 の積層皮膜表面の薄膜 X 線回折結果を示したものであり、 $\alpha$  型結晶構造のアルミナの回折ピークとともに、中間膜である  $CrN$  が酸化されてなる  $Cr_2O_3$  に起因する回折ピークが観察される。  
10

このことから、比較例 1 でも本発明例 1 と同様に  $\alpha$  型結晶構造主体のアルミナ皮膜が形成されていることがわかる。しかし、本発明にかかる硬質皮膜の方が、中間膜として形成された  $Cr$  含有皮膜による切削性能低下を懸念する必要がないことに加え、中間膜を設けるといった工程を省略して積層皮膜の生産性をより高めるといった観点から優れている。  
15

本発明例 2 および本発明例 3 は、硬質皮膜として  $TiAlN$  または  $TiAlCrN$  を基材上に形成し、酸化処理工程の基板温度のみを本発明例 1 より  $30^\circ C$  低い  $750^\circ C$  に設定し、その他の条件を本発明例 1 と同様にして成膜したものである。表 1 に示す通り、本発明例 2 および本発明例 3 では、形成された皮膜に若干  $\gamma$  型結晶構造のアルミナが混合するものの、 $\alpha$  型主体のアルミナ皮膜が形成されていることがわかる。  
20

また本発明例 4 は、硬質皮膜として  $TiAlN$  を形成し、酸化処理工程における基板温度を前記本発明例 2 および本発明例 3 よりも更に低い  $740^\circ C$  とし、酸化処理時間を本発明例 1 ~ 3 よりも長い  
25

60分間とし、その他の条件を本発明例1と同様にして成膜したものである。表1に示す通り、本発明例4で得られた皮膜の最表面は、ほぼ純粋な $\alpha$ 型結晶構造アルミナで覆われていることがわかる。

比較例2および比較例3は、酸化処理温度を比較例2では635℃とし、比較例3では580℃とし、いずれも20分間加熱保持して行ったものである。表1に示す比較例3の結果より、酸化処理を580℃で行った場合には、その後にアルミナ皮膜を成膜しても全く $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ皮膜が形成されず、 $\gamma$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜が形成されることがわかる。また比較例2から、酸化処理を635℃で行った場合には、成膜されたアルミナ皮膜の結晶構造は $\alpha$ 型が若干優位であるが、実質的に $\alpha$ 型と $\gamma$ 型の混合となっており、 $\alpha$ 型主体とはいえない。

#### <実施例2>

次に、前記第2手段（第1③の態様）に関する実施例を示す。

15 サイズが12.7mm×12.7mm×5mmで超硬合金製の基材を、鏡面研磨（Ra=0.02 $\mu$ m程度）し、アルカリ槽と純水槽中で超音波洗浄してから乾燥したものを、積層皮膜の被覆に用いた。

本実施例でも、前記実施例1と同様に、硬質皮膜の形成、該硬質皮膜の酸化処理、および $\alpha$ 型主体アルミナ皮膜の形成を、前記図4に示す真空成膜装置（㈱神戸製鋼所製 AIP-S40 複合機）で行った。

25 基材上への硬質皮膜の形成は、図4に示す装置1でAIP用蒸発源7を用いAIP法（アークイオンプレーティング法）で行い、膜厚が2～3 $\mu$ mのTiN皮膜またはTiCN皮膜を基板上に形成した。また参考例として、基板上に同膜厚のCrNを形成した。

上記皮膜の酸化は、次の様にして行った。即ち、試料（基材）2  
を装置1内の回転テーブル3上の基材ホルダ（遊星回転治具）4に  
セットし、装置内がほぼ真空状態となるまで排気した後、装置内部  
の側面に2箇所と中央部に設置したヒータ5で試料を約760℃付  
5 近まで加熱した。試料の温度が約760℃付近となった時点で、装  
置1内に、酸素ガスを流量200 s c c m、圧力0.5 P aとなる  
よう導入し、20分間加熱保持して酸化を行った。

尚、上記硬質皮膜の形成、酸化処理および後述するアルミナ成膜  
は、前記図4における回転テーブル3を回転（公転）させるととも  
10 に、その上に設置した基材ホルダ（遊星回転治具）4も回転（自  
転）させながら行った。本実施例では、回転テーブル3の回転数を  
3 r p mとし、基材ホルダ（遊星回転治具）4の回転数を20 r p  
mにして回転させながら、酸化処理およびアルミナ成膜を行った。

次に、 $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を前記酸化物含有  
15 層上に形成した。該アルミナ皮膜の形成は、アルゴンと酸素雰囲気  
中で、基板温度を前記酸化処理工程とほぼ同程度とし、図4におけ  
る2台のアルミニウムターゲットを装着したスパッタリングカソー  
ド6に平均5.6 kWのパルスDC電力を加え、反応性スパッタリ  
ング法を採用して行った。尚、アルミナ皮膜の形成時には、試料  
20 （基板）温度が酸化処理時よりも若干上昇した。

また該アルミナ皮膜の形成は、放電電圧およびアルゴン－酸素の  
流量比率をプラズマ発光分光法を利用して制御し、放電状態をいわ  
ゆる遷移モードにして行った。

この様にして形成された積層皮膜の表面を薄膜X線回折装置で分  
25 析（薄膜XRD分析）し、最表面皮膜として形成されたアルミナ皮  
膜の結晶構造を特定した。TiN皮膜を用いた場合（本発明例1

´) の薄膜 X 線回折結果を図 1 に示し、T i C N 皮膜を用いた場合  
(本発明例 2 ´) の薄膜 X 線回折結果を図 1 3 に示す。

また、前記実施例 1 と同様に、図 1 または図 1 3 の薄膜 X 線回折  
結果から  $I_{\alpha} / I_{\gamma}$  値を求め、 $\alpha$  型結晶構造のアルミナ形成の程度  
5 を評価した。この結果を前記成膜条件と併せて表 2 に示す。



表 2

|        | 硬質皮膜 | 酸化工程 |      | アルミナ膜の成膜工程 |                  |      | アルミナ膜の測定結果 |                            |
|--------|------|------|------|------------|------------------|------|------------|----------------------------|
|        |      | 基板温度 | 加熱時間 | 基板温度       | 平均放電電力<br>(2台合計) | 成膜時間 | 膜厚         | 結晶構造                       |
| 本発明例 1 | TiN  | 760℃ | 20分  | 770℃       | 5.6 kW           | 3時間  | 2 μm       | γピーク検出されず※                 |
| 本発明例 2 | TiCN |      |      |            |                  |      |            | γピーク検出されず※                 |
| 参考例    | CrN  |      |      |            |                  |      |            | I α / I γ = 6.4<br>α型主、γ型従 |

※ 2θ = 19.4502° のピーク検出されず

前記図 1 および図 1 3 で示される X 線回折の主要なピークは、T i N 皮膜または T i C N 皮膜（尚、図 1 3 では、T i C N 皮膜中の T i N 構造のみが薄膜 X 線回折で検出される）に起因する回折ピークと最表面に形成された  $\alpha$  型結晶構造のアルミナの回折ピークであり、また前記図 1、図 1 3 および表 2 から、 $\gamma$  型結晶構造のアルミナを代表する X 線回折ピーク（ $2\theta = 19.4502^\circ$ ）は確認されず、また、その他の  $\gamma$  型結晶構造のアルミナを示すピークも小さいことから、本発明例 1 および本発明例 2 の積層皮膜は、硬質皮膜上に  $\alpha$  型結晶構造主体のアルミナ皮膜が形成されたものであることがわかる。

更に、前記図 1 および図 1 3 から、T i N 皮膜または T i C N 皮膜とアルミナ皮膜との間には、該皮膜を酸化処理したのち還元されて形成されたと思われる T i<sub>3</sub>O<sub>5</sub> のピークを確認できる。

これに対し参考例は、酸化物生成の標準自由エネルギーがアルミニウムより小さい金属である C r を金属成分とする C r N 皮膜上にアルミナ皮膜を形成した例であるが、表 2 より、 $I_\alpha / I_\gamma$  値が前記実施例 1 や実施例 2 と比較して小さいことから、形成されたアルミナ皮膜は、 $\alpha$  型結晶構造のアルミナに対して  $\gamma$  型結晶構造アルミナの比率が高いものであることが分かる。

## （2）第 2 の態様に関する実施例

まず超硬合金製基材上に、下記（A）～（E）の各種中間層を予め形成したものを準備した。

（A）C r 金属膜：膜厚 0.1  $\mu$ m（A I P 法で形成）

（B）T i 金属膜：膜厚 0.1  $\mu$ m（A I P 法で形成）

（C）T i A l 膜：膜厚 0.1  $\mu$ m（T i : A l = 50 : 50、スパッタリング法によって形成）

(D) Fe 膜 (Cr、Ni も含有): 膜厚  $0.1 \mu\text{m}$  (SUS304 ターゲットを用いてスパッタリング法によって成膜)

(E)  $\text{CrN}_x$  膜: 膜厚  $3 \mu\text{m}$  [AIP 法によって、窒素圧力:  $0.13$ 、 $0.27$ 、 $0.65$ 、 $1.3$ 、 $2.7$  (Pa) でクロムを蒸発させて形成]

尚、上記 (E) のクロム・窒素皮膜に関しては、XPS (X線光電子分光法) による組成分析と XRD (X線回折) による結晶組織分析を実施した。その結果を、下記表 3 に示す。表 3 に示したもののうち、 $2.7 \text{ Pa}$  の圧力で成膜した  $\text{CrN}$  膜は化学量論組成に近いものとなり ( $\text{CrN}_x$  における  $x$  が  $0.96$ )、従来技術に相当するものである。

表 3

| 成膜圧力 (Pa) | 組成                                | 結晶組織                               |
|-----------|-----------------------------------|------------------------------------|
| $0.13$    | $\text{Cr} : \text{N} = 1 : 0.31$ | $\text{Cr} + \text{Cr}_2\text{N}$  |
| $0.27$    | $\text{Cr} : \text{N} = 1 : 0.59$ | $\text{Cr}_2\text{N}$              |
| $0.65$    | $\text{Cr} : \text{N} = 1 : 0.75$ | $\text{Cr}_2\text{N} + \text{CrN}$ |
| $1.3$     | $\text{Cr} : \text{N} = 1 : 0.85$ | $\text{CrN}$                       |
| $2.7$     | $\text{Cr} : \text{N} = 1 : 0.96$ | $\text{CrN}$                       |

次に、前記図 4 に示す PVD 装置 (真空成膜装置) を用いて本発明の皮膜形成を行った。即ち、試料 (基材) 2 を装置 1 内の基材ホルダ (遊星回転治具) 4 にセットし、装置 1 内がほぼ真空状態となるまで排気した後、装置内部の側面と中央に配置したヒータ 5 で試料を  $750^\circ\text{C}$  まで加熱した。試料が  $750^\circ\text{C}$  になった時点で、装置 1 内に酸素ガスを流量  $300 \text{ sccm}$ 、圧力約  $0.75 \text{ Pa}$  で導入

し、5分間表面の酸化処理を行った。尚、図4中7は、AIP法によって中間層を形成するときのAIP用蒸発源を示している。

次に、2台のアルミターゲットを装着したスパッタリングカソード6を、アルゴンと酸素の雰囲気中で、約2.5kWのパルスDC電力を投入してスパッタを行い、前記酸化温度とほぼ同じ温度条件（750℃）で、酸化アルミニウム（アルミナ）の形成を行った。アルミナの形成にあたっては、放電電圧制御とプラズマ発光分光を利用して、放電状態をいわゆる遷移モードに保ち、約2μmのアルミナ皮膜を形成した。尚、これらの皮膜形成では、前記図4に示した回転テーブル3を回転（公転）させるとともに、その上に設置した基材ホルダ（遊星回転治具）4も回転させながら行った。

処理完了後の各サンプルについては、薄膜X線回折により分析を行い、その結晶組織の特定を行った。その結果を、下記表4に示すが、本発明で規定する要件を満足する条件で成膜したもの（No. 1～8）では、良好な結晶組織（即ち、α型結晶構造を主体とする組織）を有するアルミナ皮膜が形成できていることが分かる。

表 4

| N o . | 中間層                           | 結晶組織                   |
|-------|-------------------------------|------------------------|
| 1     | C r 金属膜 ( 0 . 1 $\mu$ m )     | $\alpha$               |
| 2     | T i 金属膜 ( 0 . 1 $\mu$ m )     | $\alpha$               |
| 3     | T i A l 合金膜 ( 0 . 1 $\mu$ m ) | $\alpha$ + 微量 $\gamma$ |
| 4     | F e 系金属膜                      | $\alpha$ + 微量 $\gamma$ |
| 5     | C r N <sub>0.31</sub>         | $\alpha$               |
| 6     | C r N <sub>0.59</sub>         | $\alpha$               |
| 7     | C r N <sub>0.75</sub>         | $\alpha$               |
| 8     | C r N <sub>0.85</sub>         | $\alpha$ + 微量 $\gamma$ |
| 9     | C r N <sub>0.96</sub>         | $\alpha$ + $\gamma$    |

## ( 3 ) 第 3 の態様に関する実施例

アルミナ皮膜を形成する基材として、市販の c B N 焼結体切削工  
 5 具を用い、図 1 4 に示す P V D 装置（真空成膜装置）で該基材上へ  
 のアルミナ皮膜の形成を行った。まず、試料（基材）2 を装置内 1  
 の基材ホルダ（遊星回転治具）4 にセットし、装置 1 内をほぼ真空  
 状態となるまで排気した後、装置内部の側面と中央に配置したヒー  
 タ 5 で試料を 7 5 0 ℃まで加熱した。試料が 7 5 0 ℃になった時点  
 10 で、装置 1 内に酸素ガスを流量 3 0 0 s c c m、圧力約 0 . 7 5 P  
 a で導入し、2 0 分間表面の酸化処理を行った。

次に、2 台のアルミターゲットを装着したスパッタリングカソー  
 ド 6 を、アルゴンと酸素の混合雰囲気中で、約 2 . 5 k W のパルス  
 D C 電力を投入してスパッタを行い、前記酸化温度とほぼ同じ温度  
 15 条件（7 5 0 ℃）で、アルミナ皮膜の形成を行った。アルミナ皮膜  
 の形成に当たっては、放電電圧制御とプラズマ発光分光を利用して、

放電状態をいわゆる遷移モードに保ち、約  $2\ \mu\text{m}$  のアルミナ皮膜を形成した。尚、このアルミナ皮膜の形成では、前記図 1 4 に示した回転テーブル 3 を回転（公転）させるとともに、その上に設置した基材ホルダ（遊星回転治具） 4 も回転させながら行った。

5 処理完了後の各実施例のサンプルについては、薄膜 X 線回折により分析を行い、その結晶組織の特定を行った。図 1 5 は、c B N 焼結体基材上に形成したアルミナ皮膜の薄膜 X 線回折結果を示したグラフである。図 1 5 には、基材の c B N 焼結体からの回折ピークも含め、多くの回折ピークが観察されたため、まず基板単独で X 線回折を行った結果との対比で、皮膜からの回折ピークと基材からの回折ピークを分別した。図 1 5 では基板からの回折ピークには三角形の印をつけ、このうち c B N による回折ピークを「▼」、c B N 以外からの回折ピークには「▽」をつけて区別した。また、皮膜からの回折ピークには丸の印をつけ、このうち  $\alpha$  型結晶構造のアルミナからの回折ピークには「○」、それ以外のピークには「●」をつけて区別した。

図 1 5 から判るように、基材とする c B N 焼結体は c B N 以外にも多くの回折ピークが観察されるが、これは結合相からの回折ピークである。結合相と思われる回折ピークの幾つかは六方晶の A l N に合致する角度に観察されたので、結合相は少なくとも A l N を含むと考えられる。皮膜からの回折ピークは、図 1 5 から判るようにその殆どは  $\alpha$  アルミナからのものであり、極わずかであるが  $\gamma$  アルミナからの回折に一致する位置に非常に弱いピークが観察された。

併せて、この皮膜を X P S（X 線光電子分光法）により組成分析した結果では、微量（1 原子 % 程度）の A r を含有するが、これを除けば皮膜組成は A l : O が 2 : 3 の割合で含有しているものであ

る。

これらの結果から、c B N 焼結体基材上に形成された皮膜は、 $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜と特定でき、c B N 焼結体基材上に $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を被覆した被覆部材が製造できていると判断できた。

このようにして製作した被覆部材は、硬度に優れたc B N 焼結体基材上に、耐酸化性にすぐれたアルミナ皮膜を、特に熱的な安定性が良い $\alpha$ 型の結晶構造を主体として形成できているため、たとえば切削工具に適用した場合に、高硬度材を高速切削する等の用途に適しており、優れた性能が期待できる。

#### (4) 第4の態様に関する実施例

##### <実施例1>

表面を鏡面研磨 ( $R a = 0.02 \mu m$  程度) したサイズが  $12.7 mm \times 12.7 mm \times 5 mm$  の超合金製の基材上に、予め AIP 法で下地皮膜として膜厚  $2 \sim 3 \mu m$  の T i A l N 皮膜を形成したものを用意した。尚、前記 T i A l N の皮膜組成は、 $T i_{0.55} A l_{0.45} N$  である。

比較例として、前記 T i A l N 皮膜または C r N 皮膜の表面を酸化処理してから、アルミナ皮膜の形成を行った。該酸化処理とアルミナ皮膜の形成は、前記図5に示す真空成膜装置 (神戸製鋼所製 AIP-S40 複合機) で行った。

上記酸化処理は、具体的に次の様にして行った。即ち、試料 (基材) 2 をチャンバー1内の回転テーブル3上の基材ホルダ (遊星回転治具) 4 にセットし、チャンバー1内がほぼ真空状態となるまで排気した後、チャンバー1内部の側面に2箇所と中央部に設置したヒータ5で試料2を  $750^{\circ}C$  (酸化処理工程での基材温度) となる

まで加熱した。試料 2 の温度が所定の温度となった時点で、チャンパー 1 内に、酸素ガスを流量 300 s c c m、圧力 0.75 Pa となるよう導入し、20 分間加熱保持して酸化を行った。

尚、上記下地皮膜の形成、酸化処理および後述するアルミナ成膜は、前記図 5 における回転テーブル 3 を回転（公転）させるとともに、その上に設置した基材ホルダ（遊星回転治具）4 も回転（自転）させながら行った。

次に、酸化処理後の下地皮膜上に、アルミナ皮膜を形成した。該アルミナ皮膜の形成は、アルゴンと酸素雰囲気中で、基材温度を前記酸化処理工程とほぼ同程度（750℃）とし、図 5 における 2 台のアルミニウムターゲットを装着したスパッタリングカソード 6 に約 2.5 kW のパルス DC 電力を加え、反応性スパッタリング法を採用して行った。該アルミナ皮膜の形成は、放電電圧およびアルゴン-酸素の流量比率をプラズマ発光分光法を利用して制御し、放電状態をいわゆる遷移モードにして行った。この様にして膜厚が約 2 μm のアルミナ皮膜を形成した。

また本発明例として、下記のガスイオンボンバード処理を酸化処理前に実施する以外は、上記比較例と同様にして実験を行った。即ち、前記 TiAlN 皮膜または CrN 皮膜の表面にガスイオンボンバード処理を施した後、酸化処理してから、アルミナ皮膜の形成を行った。

ガスイオンボンバード処理は次の様にして行った。試料（基材）2 をチャンパー 1 内の回転テーブル 3 上の基材ホルダ（遊星回転治具）4 にセットし、チャンパー 1 内がほぼ真空状態となるまで排気した後、チャンパー 1 内部の側面に 2 箇所と中央部に設置したヒータ 5 で試料を 550℃ となるまで加熱した。試料の温度が所定の温



度となった時点で、チャンパー 1 内に、A r ガスを圧力 0 . 7 5 P a となるよう導入し、熱電子放出用フィラメント 1 5 （図 5 の紙面に対して垂直にワイヤ状に張っている）から熱電子を放出し、フィラメント 1 5 近傍の A r ガスをプラズマ化することによって、A r プラズマを生成した。

そして A r プラズマ中で、基材に対し、バイアス電源 1 4 により D C 電圧（3 0 k H z の周波数でパルス化）を - 3 0 0 V で 5 分間、次に - 4 0 0 V で 1 0 分間、合計 1 5 分間印加してガスイオンボンバード処理を行った。尚、この場合も、回転テーブル 3 および基材ホルダ（遊星回転治具） 4 を回転させながら処理を行った。

次にヒータ 5 で基材を 7 5 0 ℃まで加熱した後は、前記比較例と同様に酸化処理とアルミナ皮膜の形成を行い、膜厚が約 2 μ m のアルミナ皮膜を形成した。

本実施例では行わなかったが、図 5 に示すように、AIP 用蒸発源（アーク蒸発源） 7 を設置して、下地皮膜の形成を上記ガスイオンボンバード処理、酸化処理およびアルミナ皮膜の形成を行う装置 1 内で行ってもよい。

この様にして得られたアルミナ皮膜の表面を薄膜 X 線回折装置で分析し、アルミナ皮膜の結晶構造を特定した。その結果を図 1 6

（比較例）および図 1 7 （本発明例）に示す。

図 1 6 から、X 線回折の主要なピークは、α 型結晶構造のアルミナを示す回折ピーク（以下、「α アルミナピーク」という）であり、その他に下地皮膜の T i A l N を示す回折ピーク、および γ 型結晶構造のアルミナを示す回折ピーク（以下、「γ アルミナピーク」という）も若干見られる。このことから、従来の方法でアルミナ皮膜を形成すると、α 型結晶構造のアルミナと γ 型結晶構造のアルミナ

の混合した皮膜が形成していることがわかる。

これに対し、本発明例の結果を示す図 17 では、 $\gamma$  アルミナピークがかろうじて確認できるレベルにまで  $\gamma$  型結晶構造のアルミナの生成が抑制されており、その分、 $\alpha$  型結晶構造のアルミナの比率が高まっていることが明らかである。

また、これらのアルミナ皮膜の表面を SEM で観察（倍率：10,000 倍）した結果を図 18 に示す。図 18（a）は、比較例におけるアルミナ皮膜表面を示す SEM 観察写真であり、図 18（b）は、本発明例におけるアルミナ皮膜表面を示す SEM 観察写真である。

図 18（a）から、比較例におけるアルミナ皮膜は、結晶粒（白色部分）と結晶粒の成長していない平坦な部分（黒色部分）に分かれており、成長した結晶粒は粗大化し、かつ疎らに存在していることがわかる。これに対して、図 18（b）に示す本発明例のアルミナ皮膜は、均一かつ微細な結晶粒で構成されており、前記比較例の皮膜表面と明らかに相違している。

#### <実施例 2>

下地皮膜として CrN 皮膜を形成する以外は、上記実施例 1 と同様にして実験を行い、得られたアルミナ皮膜の表面を薄膜 X 線回折装置で分析して、該皮膜の結晶構造を特定した。その結果を図 19（比較例）および図 20（本発明例）に示す。

図 19 および図 20 から、アルミナと判別される回折ピークは、どちらも全て  $\alpha$  型結晶構造を示すものであり、本発明例と比較例のどちらもほぼ  $\alpha$  型結晶構造のみからなるアルミナ皮膜が得られており、この薄膜 X 線回折分析では、本発明例と比較例のアルミナ皮膜に顕著な相違はみられない。しかし、図 19 と図 20 の回折ピーク

の高さを比較すると、前記図 20 における回折強度は、図 19 と比較して若干小さめであることがわかる。これは後述する結晶粒の微細化の影響によるものと考えられる。

また、これらのアルミナ皮膜の表面を、上記実施例 1 と同様に SEM で観察した。その結果を図 21 に示す。図 21 (a) は、比較例におけるアルミナ皮膜表面を示す SEM 観察写真であり、図 21 (b) は、本発明例におけるアルミナ皮膜表面を示す SEM 観察写真である。

図 21 (b) に示す通り本発明例のアルミナ皮膜は、より細かい結晶粒で構成されており、また結晶粒間の空孔が、比較例のアルミナ皮膜 [図 21 (a)] と比較してかなり小さく、結晶粒の緻密化が進んでいることがわかる。前記薄膜 X 線回折上では顕著な差はみられなかったが、該 SEM 観察では、この様に表面状態の相違が顕著であり、本発明例のアルミナ皮膜は、より優れた特性を発揮するものと思われる。

尚、CrN 皮膜や TiAlN 皮膜等の下地皮膜を設けず、高速度鋼基材、cBN 焼結体を基材として上記実施例 1, 2 と同様の条件でアルミナ皮膜を形成する実験を行った場合にも、前記ガスイオンボンバード処理を行った後に酸化処理を行えば、形成されるアルミナの結晶構造は、 $\gamma$  型結晶構造の割合が小さく  $\alpha$  型結晶構造主体であり、かつ結晶粒が微細かつ均一であるアルミナ皮膜が形成されることを確認した。

#### (5) 第 5 の態様に関する実施例

##### <実施例 1>

下記①～③の基材を用いて、前記図 7 に示す真空成膜装置（神戸製鋼所製 AIP-S40 複合機）で、メタルイオンボンバード処理、酸

化処理およびアルミナ皮膜の形成を順に行った。

＜基材の種類＞

①超硬基材（12mm×12mm×5mm）

②Siウエハ（シリコンウエハ）（20mm角）

5 ③超硬基材（12mm×12mm×5mm）上に、

AIP法で膜厚が約2μmのTiAlN皮膜を形成したもの

まず、前記メタルイオンボンバード処理は次の様にして行った。

即ち、試料（基材）2をチャンバー1内の回転テーブル3上の基材ホルダ（遊星回転治具）4にセットし、チャンバー1内を真空に排  
10 気した後、チャンバー1内部の側面に2箇所と中央部に設置したヒータ5で試料を600℃となるまで加熱し、該温度で30分間保持した。

その後、加熱ヒータの電力を、基材温度を定常状態で750℃に保持可能なレベルにまで上昇させてから、Crターゲットを取り付けたAIP用蒸発源7に80Aのアーク電流を流してCrイオンを含むプラズマを発生させ、この状態で、回転テーブル3および基材ホルダ（遊星回転治具）4を通じて、バイアス電源14によって直流のバイアス電圧を基材に印加し、Crイオンを基材に照射させてメ  
15 タルイオンボンバード処理を行った。前記バイアス電圧は-600Vで2分間、-700Vで2分間、更に-800Vで5分間の、合計9分間印加した。尚、メタルイオンボンバード処理終了時の基材温度は約760℃であった。

上記メタルイオンボンバード処理、後述する酸化処理およびアルミナ皮膜の形成は、前記図7における回転テーブル3を回転（公  
25 転）させるとともに、その上に設置した基材ホルダ（遊星回転治具）4も回転（自転）させながら行った。

メタルイオンボンバード処理後は、アーク放電とバイアス電圧の印加を停止して酸化処理を行った。酸化処理は、メタルイオンボンバード処理後のチャンバー 1 内に、酸素ガスを流量 300 s c c m、圧力 0.75 P a となるよう導入し、30 分間加熱保持して行った。

5 尚、この工程で、酸化処理終了時の基材温度は 750℃であった。

そして上記酸化処理表面にアルミナ皮膜を形成した。該アルミナ皮膜の形成は、アルゴンと酸素雰囲気中で、基材温度を前記酸化処理工程とほぼ同程度 (750℃) とし、図 7 における 2 台のアルミニウムターゲットを装着したスパッタリングカソード 6 に約 2.5  
10 k W のパルス D C 電力を加え、反応性スパッタリング法を採用して行った。該アルミナ皮膜の形成は、放電電圧およびアルゴン-酸素の流量比率をプラズマ発光分光法を利用して制御し、放電状態をいわゆる遷移モードにして行った。この様にして膜厚が約 2 μ m のアルミナ皮膜を形成した (後述する表 5 の N o. 1 ~ 3)。

#### 15 <実施例 2>

メタルイオンボンバード処理に際して 0.05 P a の分圧となるよう窒素をチャンバー 1 内に導入して、窒素雰囲気下でメタルイオンボンバード処理を行う以外は、前記実施例 1 と同様にして、メタルイオンボンバード処理、酸化処理およびアルミナ皮膜の形成を行  
20 った (後述する表 5 の N o. 4 ~ 6)。

#### <実施例 3>

メタルイオンボンバード処理における金属イオンの発生源として、AIP 用蒸発源に取り付けるターゲット材料を C r の代わりに T i とする以外は、前記実施例 1 と同様にして、メタルイオンボンバード  
25 処理、酸化処理およびアルミナ皮膜の形成を行った (後述する表 5 の N o. 7 ~ 9)。

### ＜比較例＞

前記メタルイオンボンバード処理を行わず、酸化処理を行った後にアルミナ皮膜の形成を行った。尚、従来の方法として、前記基材③のTiAlN皮膜上に更にCrN皮膜を形成したものを酸化処理  
5 した後、アルミナ皮膜を形成する方法も実施した。前記酸化処理およびアルミナ皮膜の形成は、前記実施例1と同様にして行った。

### ＜得られたアルミナ皮膜の薄膜X線回折分析結果＞

上記実施例1～3および比較例の方法で形成されたアルミナ皮膜の表面を、薄膜X線回折装置で分析してアルミナ皮膜の結晶構造を  
10 特定した。その結果を表5に示す。

表 5

| No. |       | 基板 (+被膜)     | メタルイオンボンパード          | アルミナ皮膜の<br>結晶構造       |
|-----|-------|--------------|----------------------|-----------------------|
| 1   | 実施例 1 | 超硬           | Cr                   | $\alpha$              |
| 2   |       | Siウエハ        |                      | $\alpha$              |
| 3   |       | 超硬+TiAlN     |                      | $\alpha$              |
| 4   | 実施例 2 | 超硬           | Cr+N <sub>2</sub> 導入 | $\alpha$              |
| 5   |       | Siウエハ        |                      | $\alpha$              |
| 6   |       | 超硬+TiAlN     |                      | $\alpha$              |
| 7   | 実施例 3 | 超硬           | Ti                   | $\alpha$ +微量 $\gamma$ |
| 8   |       | Siウエハ        |                      | $\alpha$ +微量 $\gamma$ |
| 9   |       | 超硬+TiAlN     |                      | $\alpha$ +微量 $\gamma$ |
| 10  | 比較例   | 超硬           | 無し                   | $\alpha$ + $\gamma$   |
| 11  |       | Siウエハ        |                      | $\gamma$              |
| 12  |       | 超硬+TiAlN     |                      | $\alpha$ + $\gamma$   |
| 13  |       | 超硬+TiAlN+CrN |                      | $\alpha$              |

表 5 から、上記実施例 1 ～ 3 の結果を示す N o . 1 ～ 9 では、①超硬合金、② S i ウエハ、③超硬基材上に A I P 法で膜厚が約 2  $\mu$  m の T i A l N 皮膜を形成したもの、のいずれを用いた場合でも、 $\alpha$  型結晶構造主体のアルミナ皮膜が形成されていることがわかる。

5 尚、N o . 1 ～ 6 と N o . 7 ～ 9 の結果を比較すると、本実施例では、T i よりも C r をメタルイオンボンバード処理に用いれば、ほぼ  $\alpha$  型結晶構造のみからなるアルミナ皮膜を形成できることがわかる。

これに対し比較例では、超硬合金上に T i A l N 皮膜および C r N 皮膜を形成させたものを用いた場合 (N o . 1 3) には、ほぼ  $\alpha$  型結晶構造のみからなるアルミナ皮膜が形成できたが、超硬合金のみからなるものを用いた場合 (N o . 1 0) または超硬合金上に T i A l N 皮膜のみ形成したものを用いた場合 (N o . 1 2) には、 $\alpha$  型結晶構造と  $\gamma$  型結晶構造の混合したアルミナ皮膜となった。また、基材として S i ウエハを用いた場合 (N o . 1 1) には、 $\alpha$  型  
15 結晶構造のアルミナが形成されず、ほぼ  $\gamma$  型結晶構造のみからなるアルミナ皮膜が得られた。

これらの結果から、本発明法によれば、基材の種類に限定されることなく  $\alpha$  型結晶構造主体のアルミナ皮膜を形成できることがわかる。

#### 20 (6) 第 6 の態様に関する実施例

前記図 4 に示す P V D 装置 (真空成膜装置) を用いて、本発明のアルミナ皮膜の形成を行った。まず、超硬合金基材上に予め A I P 法によって C r N 皮膜 (下地皮膜) を形成した試験片を、装置 1 内の基材ホルダ (遊星回転治具) 4 にセットし、装置 1 内がほぼ真空  
25 状態となるまで排気した後、装置内部の側面と中央に配置したヒータ 5 で試料を 7 5 0  $^{\circ}$  C まで加熱した。試験片が 7 5 0  $^{\circ}$  C になった時



点で、装置 1 内に酸素ガスを流量 3 0 0 s c c m、圧力約 0 . 7 5 P a で導入し、2 0 分間表面の酸化処理を行った。尚、図 4 中 7 は、A I P 法によって下地皮膜を形成するときの A I P 用蒸発源を示している。

5 次に、2 台のアルミターゲットを装着したスパッタリングカソード 6 を、アルゴンと酸素の雰囲気中で、約 2 . 5 k W のパルス D C 電力を投入してスパッタを行い、前記酸化温度とほぼ同じ温度条件（7 5 0 ℃）で、酸化アルミニウム（アルミナ）の形成を行った。アルミナの形成にあたっては、放電電圧制御とプラズマ発光分光を  
10 利用して、放電状態をいわゆる遷移モードに保ち、約 2 μ m のアルミナ皮膜を形成した。尚、これらの皮膜形成では、前記図 4 に示した回転テーブル 3 を回転（公転）させるとともに、その上に設置した基材ホルダ（遊星回転治具）4 も回転させながら行った。

成膜処理後のアルミナ皮膜は、薄膜 X 線回折によって結晶性を分  
15 析し、アルミナ皮膜の結晶構造を特定した。その結果、アルミナ皮膜からは、α 結晶構造のアルミナを示す回折ピークのみが観察できることが確認できた。

上記アルミナ皮膜を透過型電子顕微鏡（T E M）によって観察した結果を、図 2 2（図面代用写真）に示す（倍率：2 0 0 0 0 倍）。  
20 この T E M 像および同時に実施した E D X 分析（エネルギー分散形 X 線分析）によると、この皮膜は基材に近い方から順に、C r N 皮膜、C r N の表面に酸化処理工程によって形成された厚み：3 0 ~ 4 0 n m のクロム酸化物（C r <sub>2</sub> O<sub>3</sub>）層、およびアルミナ層の 3 層構造となることが分かった。また、アルミナおよびクロム  
25 酸化物層については、電子線回折によって分析したところ、いずれもコランダム構造を有しており、夫々 α - A<sub>2</sub> O<sub>3</sub>、α - C r<sub>2</sub> O<sub>3</sub>

であることが確認できた。

図 2 3 (図面代用写真) は図 2 2 の一部を拡大した図である。この図 2 3 から明らかなように、皮膜成長が進み膜厚が大きくなるにつれて結晶粒が大きくなり、表面近傍では結晶の幅が最大で 0. 5  $\mu$  m、柱状結晶の長さで 1. 5  $\mu$  m に達していることが分かる。これに対して、皮膜の成長初期では、最大でも 0. 3  $\mu$  m 程度の大きさであることが分かる。

このように皮膜の成長初期に、微細な結晶粒が形成されて、皮膜成長と共に該結晶粒が成長するのは一般的な傾向であるが、これまで P V D 法によって形成したアルミナ皮膜に関する皮膜断面観察によれば (Surf. Coat. Technol., 94-95 (1997) p. 303-308、Surf. Coat. Technol., 142-144 (2001) p. 260-264、J. Vac. Sci. Technol. A20 (6), Nov/Dec (2002) p. 2134-2136)、 $\alpha$  アルミナが形成できた試料においても、皮膜形成初期には結晶粒の微細な  $\gamma$  アルミナ層が形成されていることが観察されており、 $\alpha$  型の結晶はこの中から成長すると報告されている。こうしたことから、P V D 法によって  $\alpha$  アルミナ皮膜を形成した場合には、皮膜成長初期の結晶微細領域では  $\gamma$  アルミナの含有が避けられないものと考えられていた。

しかしながら、上記の手順で形成したアルミナ皮膜では、T E M 観察時に  $\alpha$ -C r<sub>2</sub>O<sub>3</sub> との界面近傍のアルミナ皮膜を電子線回折で分析したところ、あらゆる領域において  $\alpha$  アルミナからの回折結果が得られ、 $\gamma$  アルミナは検出されないことが判明した。こうしたことから、下地皮膜の種類も含めて、適切な条件下でアルミナ皮膜を形成することによって、皮膜成長初期の段階の結晶が微細な領域においても、 $\alpha$  アルミナが形成できることが明らかになった。

また、この皮膜では、結晶が微細な構造を有する皮膜成長初期から、膜厚が増大するにつれて、結晶粒が柱状に大きく成長していくが、いずれの結晶成長においても、電子線回折では $\alpha$ アルミナのみが観察されていたのである。

5 上記実施例では、本発明の $\alpha$ アルミナは、下地皮膜として形成したCrNの表面層を750℃の基材温度で酸化処理し、引き続き下地皮膜上にアルミナ皮膜を形成することで得られたものであるが、本発明者らが、実質的に $\alpha$ 結晶構造のみからなるアルミナ皮膜を形成するための最適な条件について検討したところ、次のような製造  
10 条件によっても $\alpha$ アルミナが形成できることが判明した。

即ち、下地皮膜の酸化処理工程に先立って、下地皮膜の表面をArイオン等によるイオンボンバード処理を施すか、或はコランダム構造の酸化物粉末（好ましくは $\alpha$ アルミナの粉末）により下地皮膜表面の「傷付け処理」を施せば、700℃程度で基材表面の酸化処  
15 理を行っても同様の $\alpha$ アルミナ皮膜が形成できることが確認できた。

これらのことから、本発明の $\alpha$ アルミナ皮膜は、下地皮膜をCrNとして上記のような前処理（イオンボンバード処理や酸化物粉末による傷付け処理）を組み合わせる場合には、酸化処理および皮膜形成のときの基材温度を700℃以上として処理を行い、  
20 前処理を行わない場合には、酸化処理および皮膜形成のときの基材温度を750℃以上として処理を行えば、PVD法によるアルミナ皮膜形成によって、 $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ皮膜が形成できることが分かる。

尚、イオンボンバード処理を施す場合には、前記図4に示した装置構成において、ガスイオンプラズマ若しくは金属イオンプラズマ  
25 を形成するための熱電子放出用途フィラメントを装置内に配置する

と共に（図示せず）、基材にバイアス電圧が印加できるような電源を設置し、適切な値（例えば、 $-400\text{ V}$ 以上）のバイアス電圧を印加してイオンボンバード処理ができるような装置構成にすれば良い。

#### 5 (7) 成膜用装置に関する実施例

以下に前記図8に示した物理的蒸着装置（但し、アーク源7は設けていない）を用いて、高耐熱性の $\alpha$ アルミナ皮膜の成膜を行った実験例を挙げる。

成膜実験に使用する試料として、鏡面（ $Ra=0.02\text{ }\mu\text{ m}$ 程度）の  
10 12.7mm角、厚さ5mmの板状の超硬基材上にあらかじめアークイオン  
プレーティング法にて硬質皮膜（TiAlN）を $2\sim3\text{ }\mu\text{ m}$ の厚み  
で形成したものを用いた。この際のTiAlNの皮膜組成はTi  
0.55Al0.45Nであった。

この試料を回転テーブル3上の基材ホルダ（遊星回転治具）4に  
15 セット後、排ガス配管11を通じて真空中に排気した後、輻射型加熱  
ヒータ51、52で基材温度を $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで加熱、上昇させてから、  
アルゴンガスを $2.7\text{ Pa}$ の圧力でガス導入管11から導入した上  
で、プラズマ源8である熱電子放出用フィラメントとチャンバーの  
間で15Aの放電を発生させてアルゴンプラズマを生成した。この  
20 アルゴンプラズマを照射しながら、基材には $30\text{ kHz}$ の周波数で  
パルス化したDC電圧を $-300\text{ V}$ で5分間、 $-400\text{ V}$ で10分  
間、トータル15分間のイオンボンバード処理を実施した。

次に加熱ヒータ51、52にて基材温度を $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ にまで加熱を  
行い、試料が同温度に昇温した時点で、チャンバ内にガス導入管1  
25 1から酸素ガスを流量 $300\text{ sccm}$ 、圧力約 $0.75\text{ Pa}$ で導入し、  
20分間表面の熱酸化処理を行った。

そして、スパッタリング蒸発源 6 として 2 台のアルミニウムターゲットを装着したスパッタリングカソードを用い、これにアルゴンと酸素雰囲気中でパルス DC スパッタリング約 2.5 kW の電力を投入してスパッタを行い、前記酸化温度とほぼ同じ温度条件（750℃）で、硬質皮膜の表面に酸化アルミニウム（アルミナ）の形成を行った。この反応スパッタリング法によるアルミナ皮膜の形成にあたっては、放電電圧制御とプラズマ発光分光を利用して、放電状態をいわゆる遷移モードに保ち、約 2 μm のアルミナ皮膜を形成した。

処理完了後の本実施例のサンプルについては、薄膜 X 線回折により分析を行い、その結晶組織の特定を行った。図 24 に TiAlN 皮膜上に形成したアルミナ皮膜の薄膜 X 線回折結果を示す。この図において、丸印は α アルミナ（α 型結晶構造を主体とするアルミナ）、逆白三角印は γ アルミナ（γ 型結晶構造を主体とするアルミナ）、また、逆黒三角印は TiAlN のそれぞれピークを示している。この図 24 から明らかなように、本発明の装置を用いることで、TiAlN のような実用的な硬質皮膜上に α 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜（高耐熱性酸化系皮膜）を形成できることが分かる。

逆に、本発明の装置の要件を欠く装置においては、満足な皮膜が形成できないことも実験で確認した。

まず上記プラズマ源を欠く場合として、上記工程のうちイオンボンバード処理を行わずに成膜を行った。この場合には、TiAlN 上に α 型結晶構造を含むアルミナ皮膜の形成は可能であったものの、γ 型結晶構造の混入が確認された。また、皮膜も結晶粒の均一なアルミナ皮膜が形成できていとはいえないものとなった。

間欠的な直流電圧の印加が可能なバイアス電源を欠く場合、即ち、

直流のバイアス電源を用いた場合にはアークが多発した。また、高周波のバイアス電源は遊星回転テーブルには適用できなかった。

輻射型過熱機構の基材加熱能力に関しても、基材温度が650℃未満では $\alpha$ 型結晶を得ることができず、また、基材温度が800℃  
5 を超える場合にはTiAlN皮膜の劣化が認められた。

本発明の実施形態に関連して補足を行うと、基材ホルダ（遊星回転治具）に負のパルス状のバイアス電圧を印加するバイアス電源についてその間欠的な印加の周波数の好ましい範囲は10kHz～400kHzである。10kHz未満の周波数では、アーク放電の発生による不安定な現象が発生することになり、400kHzを超える高周波数ではマッチング等の問題が生じるため、上記範囲とすることが推奨される。  
10

また、本装置によるアルミナ皮膜の形成は、前述のように反応性スパッタリング法により行う。すなわち、スパッタリング蒸発源に取り付けたアルミターゲットをアルゴン、酸素の混合雰囲気中で動作させることで、金属アルミニウムをスパッタし、基材上で酸素と化合させる。成膜速度の速い成膜を行うためには、スパッタリングのモードをいわゆる遷移モードに保持する必要がある、この観点から、スパッタリング蒸発源を駆動するスパッタリング電源は定電圧  
15 制御が可能であることが望ましい。さらに、付加的には、本装置にはスパッタリングのモードを把握するために、スパッタリング蒸発源前のプラズマ発光をモニターする分光器を具備していることが望ましい。

## 25 産業上の利用可能性

上記のような構成を採用すると、特に耐熱性に優れた $\alpha$ 型結晶構

造主体のアルミナ皮膜を、CVD法のような高温によることなく、  
基材や硬質皮膜の特性を劣化させることのない比較的溫度域で形成  
することができる。また従来のように、硬質皮膜と $\alpha$ 型結晶構造の  
アルミナ皮膜との間に中間膜を設ける必要がないので、効率的に積  
5 層皮膜を形成することができ、かつ該中間膜による切削性能等の低下が生じることもない。

従ってこの様な $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を含む積  
層皮膜、およびこれらの製造方法の実現により、従来よりも耐摩耗  
性および耐熱性に優れた切削工具等を安価で提供できる。

10 尚、本発明は、汎用されるTiN, TiCN, TiC等のチタン  
系硬質皮膜上に耐酸化性に優れた $\alpha$ 型結晶構造のアルミナを比較的  
低温で形成する方法を提供する点で実用的である。

また、上記ガスイオンボンバード処理を行えば、特に結晶粒が微  
細かつ均一であるより優れた耐摩耗性および耐熱性を期待すること  
15 のできるアルミナ皮膜を形成でき、メタルイオンボンバード処置を  
行えば、アルミナ皮膜の成膜対象である基材や下地皮膜の種類を問  
わずにアルミナ皮膜を該基材や下地皮膜上に形成することができる。  
本発明では、cBN焼結体上にも、その組成を特定せずに該アルミ  
ナ皮膜を形成することができる。

## 請求の範囲

1. 予め下地皮膜の形成された基材上に $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を形成する方法であって、

5 該下地皮膜として、AlとTiを必須とする金属成分とB、C、N、O等との化合物からなる硬質皮膜を形成した後、該硬質皮膜を酸化処理して酸化物含有層を形成し、その後、該酸化物含有層上に $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を形成することを特徴とする $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜の製造方法。

10 2. 前記酸化物含有層は、最表面側が実質的にアルミナからなるものである請求項1に記載の製造方法。

3. 前記下地皮膜は、TiAlNからなるものである請求項1に記載の製造方法。

15 4. 前記下地皮膜は、AlおよびTiと、IVa族(Ti除く)、Va族、VIa族およびSiよりなる群から選択される少なくとも1種の元素とを必須成分とする窒化物、炭化物、炭窒化物、ほう化物、窒酸化物、または炭窒酸化物からなるものである請求項1に記載の製造方法。

20 5. 前記下地皮膜は、TiAlCrNからなるものである請求項1に記載の製造方法。

6. 予め下地皮膜の形成された基材上に $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を形成する方法であって、

25 該下地皮膜として、Alを必須とする金属成分とB、C、N、O等との化合物からなる硬質皮膜を形成した後、該硬質皮膜を酸化処理して酸化物含有層を形成し、その後、該酸化物含有層上に $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を形成することを特徴とする $\alpha$ 型



結晶構造を主体とするアルミナ皮膜の製造方法。

7. 前記下地皮膜は、A l と、I V a 族、V a 族、V I a 族および S i よりなる群から選択される少なくとも1種の元素とを必須成分とする窒化物、炭化物、炭窒化物、ほう化物、窒酸化物、または炭  
5 窒酸化物からなるものである請求項6に記載の製造方法。

8. 予め下地皮膜の形成された基材上に $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を形成する方法であって、

該下地皮膜として、酸化物生成の標準自由エネルギーがアルミニウムより大きい金属とB、C、N、O等との化合物からなる硬質皮  
10 膜を形成した後、該硬質皮膜を酸化処理して酸化物含有層を形成し、その後、該酸化物含有層上に $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を形成することを特徴とする $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜の製造方法。

9. 前記下地皮膜として、酸化物生成の標準自由エネルギーがアル  
15 ミニウムより大きい金属であるT i とB、C、N、O等との化合物からなる硬質皮膜を形成する請求項8に記載の製造方法。

10. 前記下地皮膜として、T i N、T i CおよびT i C Nよりなる群から選択される1層または2層以上の積層を形成する請求項8に記載の製造方法。

20 11. 前記硬質皮膜と基材もしくは硬質皮膜同士の接合界面に、接合される両素材構成元素の組成傾斜層を形成する請求項8に記載の製造方法。

12. 前記酸化物含有層としてチタン酸化物含有層を形成した後、アルミナ形成において、該層表面のチタン酸化物の還元を伴いなが  
25 らアルミナ皮膜を形成する請求項8に記載の製造方法。

13. 前記酸化物含有層としてT i O<sub>2</sub>含有層を形成した後、アル

ミナ形成において、該層表面の $TiO_2$ の $Ti_3O_5$ への還元を伴いながらアルミナ皮膜を形成する請求項 8 に記載の製造方法。

14. 基材（基材上に予め下地皮膜が形成されたものを含む）上に $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を製造する方法であって、  
5 アルミナの成膜工程前に下記（a）～（c）の少なくともいずれかの皮膜を形成した後、その表面を酸化処理し、その後にアルミナ皮膜を形成することを特徴とする $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜の製造方法。

（a）純金属または合金からなる皮膜

10 （b）窒素、酸素、炭素若しくは硼素を固溶する金属主体の皮膜

（c）化学量論的組成に対して不十分な窒素、酸素、炭素若しくは硼素を含む金属窒化物、酸化物、炭化物若しくは硼化物からなる皮膜

15 15. 前記酸化処理を、酸化性ガス含有雰囲気下で基板温度を $650 \sim 800^\circ C$ に保持して行う請求項 1、6、8 または 14 に記載の製造方法。

16. 前記 $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜の形成を、PVD法で行う請求項 1、6、8 または 14 に記載の製造方法。

20 17. 前記下地皮膜の表面を酸化処理する工程と前記 $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を形成する工程を、同一装置内で行う請求項 1、6、8 または 14 に記載の製造方法。

25 18. 前記下地皮膜を形成する工程、前記下地皮膜の表面を酸化処理する工程、および前記 $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を形成する工程を、同一装置内で順次実施する請求項 1、6、8 または 14 に記載の製造方法。

19. 請求項 1、6、8 または 14 に記載の製造方法で製造された

$\alpha$  型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜が表面に形成されていることを特徴とする耐摩耗性および耐熱性に優れた被覆部材。

20. Al と Ti を必須とする金属成分と B、C、N、O 等との化合物からなる硬質皮膜を有する積層皮膜において、該硬質皮膜を酸化することによって形成される酸化物含有層と、該酸化物含有層上に形成される  $\alpha$  型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を有することを特徴とする耐摩耗性および耐熱性に優れた積層皮膜。

21. 前記酸化物含有層は、最表面側が実質的にアルミナからなるものである請求項 20 に記載の積層皮膜。

22. 前記硬質皮膜は、TiAlN からなるものである請求項 20 に記載の積層皮膜。

23. 前記硬質皮膜は、Al および Ti と、IVa 族 (Ti 除く)、Va 族、VIa 族および Si よりなる群から選択される少なくとも 1 種の元素とを必須成分とする窒化物、炭化物、炭窒化物、ほう化物、窒酸化物、または炭窒酸化物からなるものである請求項 20 に記載の積層皮膜。

24. 前記硬質皮膜は、TiAlCrN からなるものである請求項 20 に記載の積層皮膜。

25. Al を必須とする金属成分と B、C、N、O 等との化合物からなる硬質皮膜を有する積層皮膜において、該硬質皮膜を酸化することによって形成される最表面側が実質的にアルミナからなる酸化物含有層と、該酸化物含有層上に形成される  $\alpha$  型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を有することを特徴とする耐摩耗性および耐熱性に優れた積層皮膜。

26. 前記硬質皮膜は、Al と、IVa 族、Va 族、VIa 族および Si よりなる群から選択される少なくとも 1 種の元素とを必須成

分とする窒化物、炭化物、炭窒化物、ほう化物、窒酸化物、または炭窒酸化物からなるものである請求項 25 に記載の積層皮膜。

27. 前記酸化物含有層上に形成されるアルミナ皮膜は、 $\alpha$  型結晶構造が 70 % 以上である請求項 20 または 25 に記載の積層皮膜。

5 28. 請求項 20 または 25 に記載の積層皮膜が表面に形成されていることを特徴とする積層皮膜被覆工具。

29. 基材上に、下記 (a) ~ (c) の少なくともいずれかの皮膜を中間層として形成する工程、該中間層表面を酸化処理する工程、次いで  $\alpha$  型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を形成する工程を、  
10 同一成膜装置内で順次実施することを特徴とする  $\alpha$  型結晶構造主体のアルミナ皮膜で被覆された部材の製造方法。

(a) 純金属または合金からなる皮膜

(b) 窒素、酸素、炭素若しくは硼素を固溶する金属主体の皮膜

(c) 化学量論的組成に対して不十分な窒素、酸素、炭素若しくは  
15 硼素を含む金属窒化物、酸化物、炭化物若しくは硼化物からなる皮膜

30. 基材上に下地皮膜を形成する工程、該下地皮膜表面に下記

(a) ~ (c) の少なくともいずれかの皮膜を中間層として形成する工程、該中間層の表面を酸化処理する工程、次いで  $\alpha$  型結晶構造  
20 を主体とするアルミナ皮膜を形成する工程を、同一成膜装置内で順次実施することを特徴とする  $\alpha$  型結晶構造主体のアルミナ皮膜で被覆された部材の製造方法。

(a) 純金属または合金からなる皮膜

(b) 窒素、酸素、炭素若しくは硼素を固溶する金属主体の皮膜

(c) 化学量論的組成に対して不十分な窒素、酸素、炭素若しくは  
25 硼素を含む金属窒化物、酸化物、炭化物若しくは硼化物からなる

## 皮膜

31. 結合相と立方晶窒化硼素分散相からなるcBN焼結体基材上に、 $\alpha$ 型結晶を主体とするアルミナ皮膜を製造する方法であって、

5 cBN焼結体基材表面を酸化処理し、その後にアルミナ皮膜を形成することを特徴とする $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜の製造方法。

32. 前記結合相は、TiC, TiN, TiCN, AlN,  $TiB_2$ および $Al_2O_3$ よりなる群から選ばれる1種以上を含むものである請求項31に記載の製造方法。

10 33. 前記酸化処理を、酸化性ガス含有雰囲気下で基板温度を650～800℃に保持して行う請求項31に記載の製造方法。

34. 前記 $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜の形成を、基材温度を650～800℃で物理蒸着法を適用して行う請求項31に記載の製造方法。

15 35. 結合相と立方晶窒化硼素分散相からなるcBN焼結体上に、 $\alpha$ 型結晶を主体とするアルミナ皮膜を被覆した被覆部材であって、cBN焼結体基材とアルミナ皮膜との界面には、酸化物含有層が介在されたものであることを特徴とする $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜で被覆された部材。

20 36. 前記結合相は、TiC, TiN, TiCN, AlN,  $TiB_2$ および $Al_2O_3$ よりなる群から選ばれる1種以上を含むものである請求項35に記載の部材。

37. 前記結合相は、焼結体全体に対して1～50体積%含むものである請求項35に記載の部材。

25 38. 前記 $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜は、圧縮の残留応力を有するものである請求項35に記載の部材。

39. 結合相と立方晶窒化硼素分散相からなるcBN焼結体上に、  
 $\alpha$ 型結晶を主体とするアルミナ皮膜を被覆した被覆部材を製造する  
に当たり、cBN焼結体の表面を酸化処理する工程と、 $\alpha$ 型結晶構  
造を主体とするアルミナ皮膜を形成する工程を、同一成膜装置内で  
5 順次実施することを特徴とする $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ  
皮膜で被覆された部材の製造方法。

40. 基材（基材上に予め下地皮膜が形成されたものを含む。以下  
同じ）上に $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を形成する方法  
であって、

10 基材表面にガスイオンボンバード処理を施した後、表面を酸化処  
理し、その後にアルミナ皮膜を形成することを特徴とする $\alpha$ 型結晶  
構造主体のアルミナ皮膜の製造方法。

41. 前記下地皮膜として、周期律表の4a族、5a族および6a  
族の元素、Al、Si、Fe、Cu並びにYよりなる群から選択さ  
15 れる1種以上の元素とC、N、B、Oの中の1種以上の元素との化  
合物、またはこれら化合物の相互固溶体、のいずれか1種以上を形  
成する請求項40に記載の製造方法。

42. 前記下地皮膜として、Ti(C, N)、Cr(C, N)、Ti  
Al(C, N)、CrAl(C, N)およびTiAlCr(C,  
20 N)よりなる群から選択される1種以上を形成する請求項40に記  
載の製造方法。

43. 前記基材が、鋼材、超硬合金、サーメット、cBN焼結体、  
またはセラミックス焼結体である請求項40に記載の製造方法。

44. 前記ガスイオンボンバード処理は、真空チャンバー内におい  
25 てガスプラズマ中で基材に電圧を印加して行う請求項40に記載の  
製造方法。

45. 基材上に下地皮膜を形成する工程、該下地皮膜表面にガスイオンボンバード処理を施す工程、表面を酸化処理する工程、次いで $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を形成する工程を、同一装置内で順次実施することを特徴とする $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜で被覆された部材の製造方法。

46. 前記下地皮膜として、Ti (C, N)、Cr (C, N)、TiAl (C, N)、CrAl (C, N) およびTiAlCr (C, N) よりなる群から選択される1種以上を形成する請求項45に記載の製造方法。

47. 基材（基材上に予め下地皮膜が形成されたものを含む。以下同じ）上に $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を形成する方法であって、基材表面にメタルイオンボンバード処理を施した後、表面を酸化処理し、その後にアルミナ皮膜を形成することを特徴とする $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜の製造方法。

48. 前記メタルイオンボンバード処理は、真空チャンバー中で基材に電圧を印加しつつ金属プラズマを発生させて行う請求項47に記載の製造方法。

49. 前記メタルイオンボンバード処理は、真空チャンバー中で基材に電圧を印加しつつ真空アーク蒸発源からCrまたはTiのプラズマを発生させて行う請求項47に記載の製造方法。

50. 前記酸化処理は、酸化性ガス含有雰囲気下で基材温度を650～800℃に保持して行う請求項47に記載の製造方法。

51. 基材（基材上に予め下地皮膜が形成されたものを含む。以下同じ）上に $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜が形成された部材であって、基材表面近傍は、メタルイオンボンバード処理に使用した金属が表層側に行くにつれて高濃度となる濃度勾配層であり、

該濃度勾配層の表面側に酸化物含有層および $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜が順次形成されていることを特徴とする $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜で被覆された部材。

5 5 2. 基材表面にメタルイオンボンバード処理を施す工程、表面を酸化処理する工程、次いで $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を形成する工程を、同一装置内で順次実施することを特徴とする $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜で被覆された部材の製造方法。

10 5 3. 基材上に下地皮膜を形成する工程、該下地皮膜表面にメタルイオンボンバード処理を施す工程、表面を酸化処理する工程、次いで $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を形成する工程を、同一の成膜装置内で順次実施することを特徴とする $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜で被覆された部材の製造方法。

15 5 4. 前記下地皮膜が、周期律表の4 a 族, 5 a 族および6 a 族の元素、Al、Si、Cu並びにYよりなる群から選択される1種以上の元素とC、N、B、Oの中の1種以上の元素との化合物、これら化合物の相互固溶体、またはC、N、Bの中の1種以上の元素からなる単体または化合物、のいずれか1種以上である請求項5 3に記載の製造方法。

20 5 5. 前記基材が、鋼材、超硬合金、サーメット、cBN焼結体、セラミックス焼結体、結晶ダイヤモンドまたはSiウエハである請求項5 3に記載の製造方法。

25 5 6. 基材（基材上に予め下地皮膜が形成されたものを含む）上に物理蒸着法によって形成したアルミナ皮膜であって、該アルミナ皮膜の結晶構造を断面透過型電子顕微鏡で観察したときに（倍率：20000倍）、少なくとも皮膜成長開始部は微細構造のアルミナ結晶で構成されており、当該微細結晶領域においては $\alpha$ 型結晶構造以



外の結晶構造が実質的に観察されないものであることを特徴とする  
 $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ皮膜。

57. 前記微細構造のアルミナ結晶は、その結晶粒が成長初期から  
厚さ方向0.5  $\mu$ mまでの範囲内において0.3  $\mu$ m以下のもので

5 ある請求項56に記載のアルミナ皮膜。

58. アルミナ皮膜全体に亘って $\alpha$ 型結晶構造以外の結晶構造が実  
質的に観察されないものである請求項56に記載のアルミナ皮膜。

59.  $\alpha$ 型結晶構造のアルミナは、皮膜表面側において柱状に成長  
したものである請求項56に記載のアルミナ皮膜。

10 60. アルミナ皮膜の膜厚が0.5～20  $\mu$ mである請求項56に  
記載のアルミナ皮膜。

61. 真空チャンバと、該真空チャンバに回転自在に配置されて複  
数の基材を保持する基材ホルダと、該真空チャンバへの不活性ガス  
及び酸化性ガス導入機構と、該基材ホルダに対向する位置に配置さ  
15 れたプラズマ源と、前記基材ホルダに対向する位置に配置されたス  
パッタリング蒸発源と、前記基材ホルダに対向する位置に配置され  
て前記基材を加熱可能な輻射型加熱機構と、前記基材ホルダに接続  
されて前記基材ホルダに負のパルス状のバイアス電圧を印加可能な  
バイアス電源とからなることを特徴とする物理的蒸着装置。

20 62. 前記プラズマ源に代えて若しくは前記プラズマ源に加えて、  
前記基材ホルダに対向する位置にアーク蒸発源の配置された請求項  
61に記載の物理的蒸着装置。

63. 前記輻射型加熱機構が、前記基材ホルダの回転中心と同芯的  
に配置された筒状加熱源と、前記基材ホルダの側面に配置された平  
25 面状加熱源とからなる請求項61に記載の物理的蒸着装置。

64. 前記真空チャンバの断面形状が、四角形、六角形または八角

形のいずれか一つの形状であり、前記輻射型加熱機構が、前記基材ホルダの回転中心と同芯的に配置された筒状加熱源と、前記基材ホルダの側面に配置された平面状加熱源とからなり、各一对の前記スパッタリング蒸発源および該平面状加熱源が、前記真空チャンバの互いに対向する内側面に配設されている請求項 6 1 に記載の物理的蒸着装置。

6 5 . 前記真空チャンバの断面形状が、六角形または八角形であり、前記輻射型加熱機構が、前記基材ホルダの回転中心と同芯的に配置された筒状加熱源と、前記基材ホルダの側面に配置された平面状加熱源とからなり、各一对の前記スパッタリング蒸発源、該平面状加熱源およびアーク蒸発源が、前記真空チャンバの互いに対向する内側面に配設されている請求項 6 1 に記載の物理的蒸着装置。

6 6 . 前記プラズマ源が、前記真空チャンバ内であって前記基材ホルダに近接してその長手方向が対向するように配置された熱電子放出用のフィラメントである請求項 6 1 に記載の物理的蒸着装置。

図 1

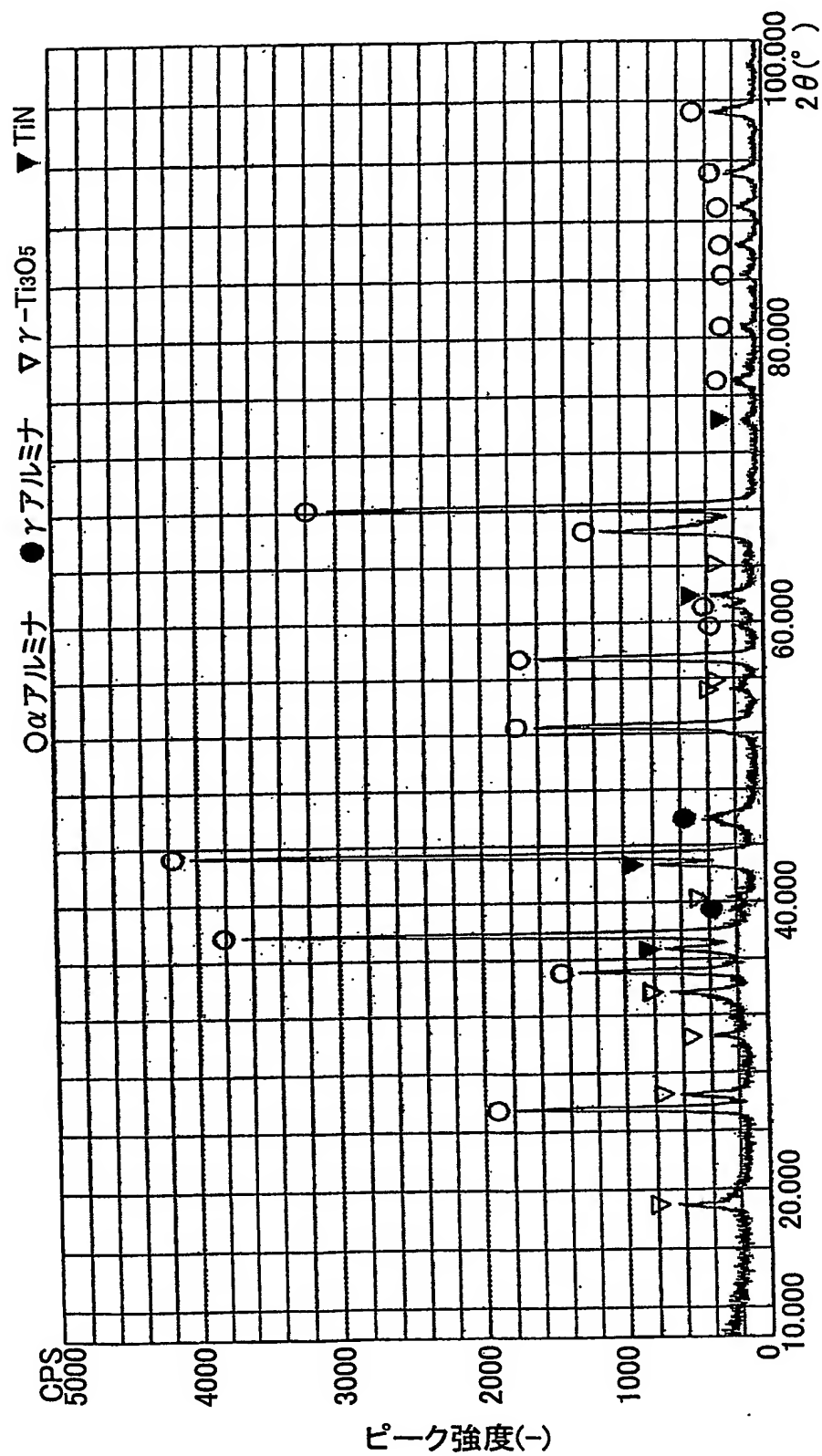


図 2

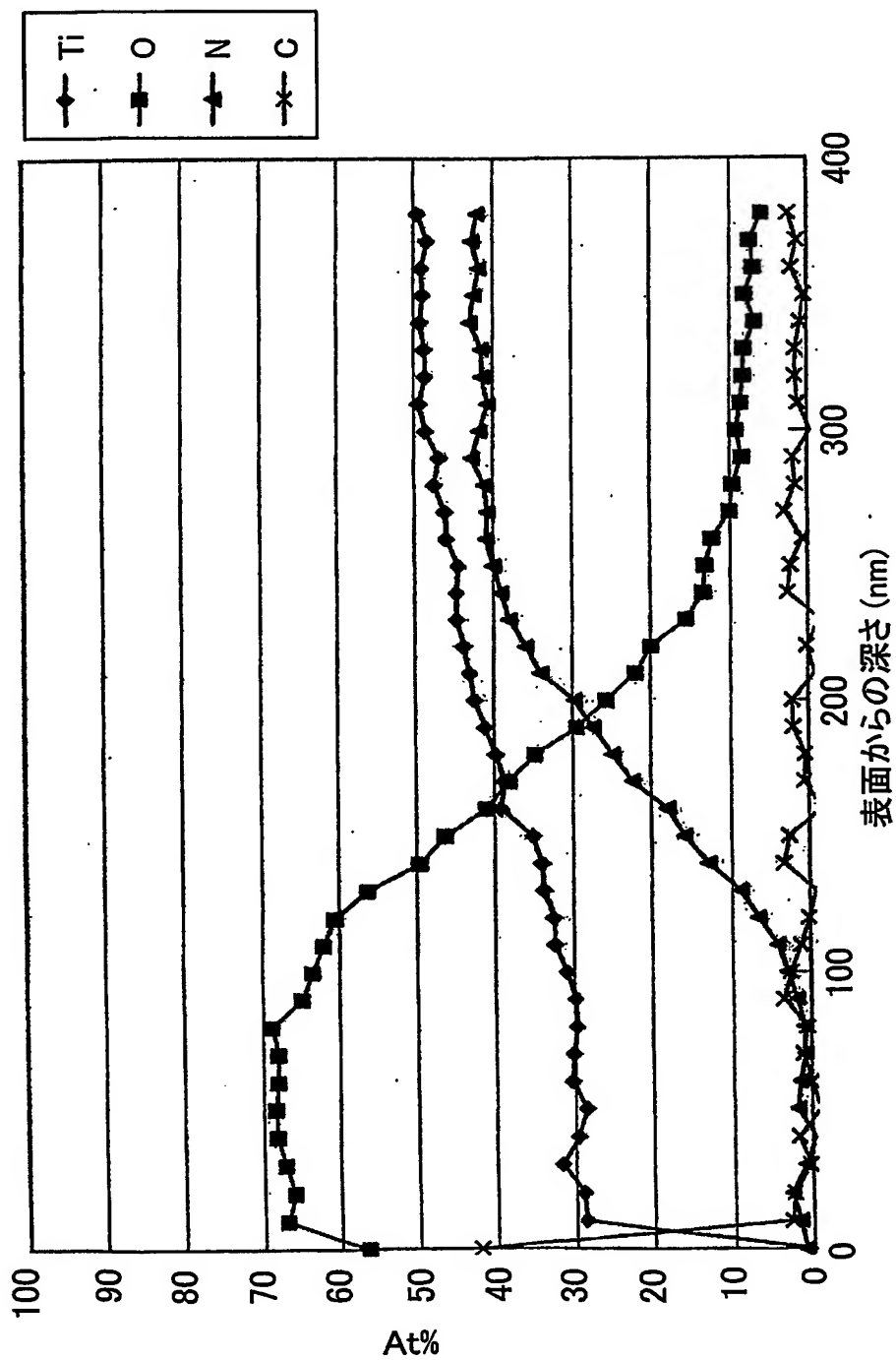


図 3

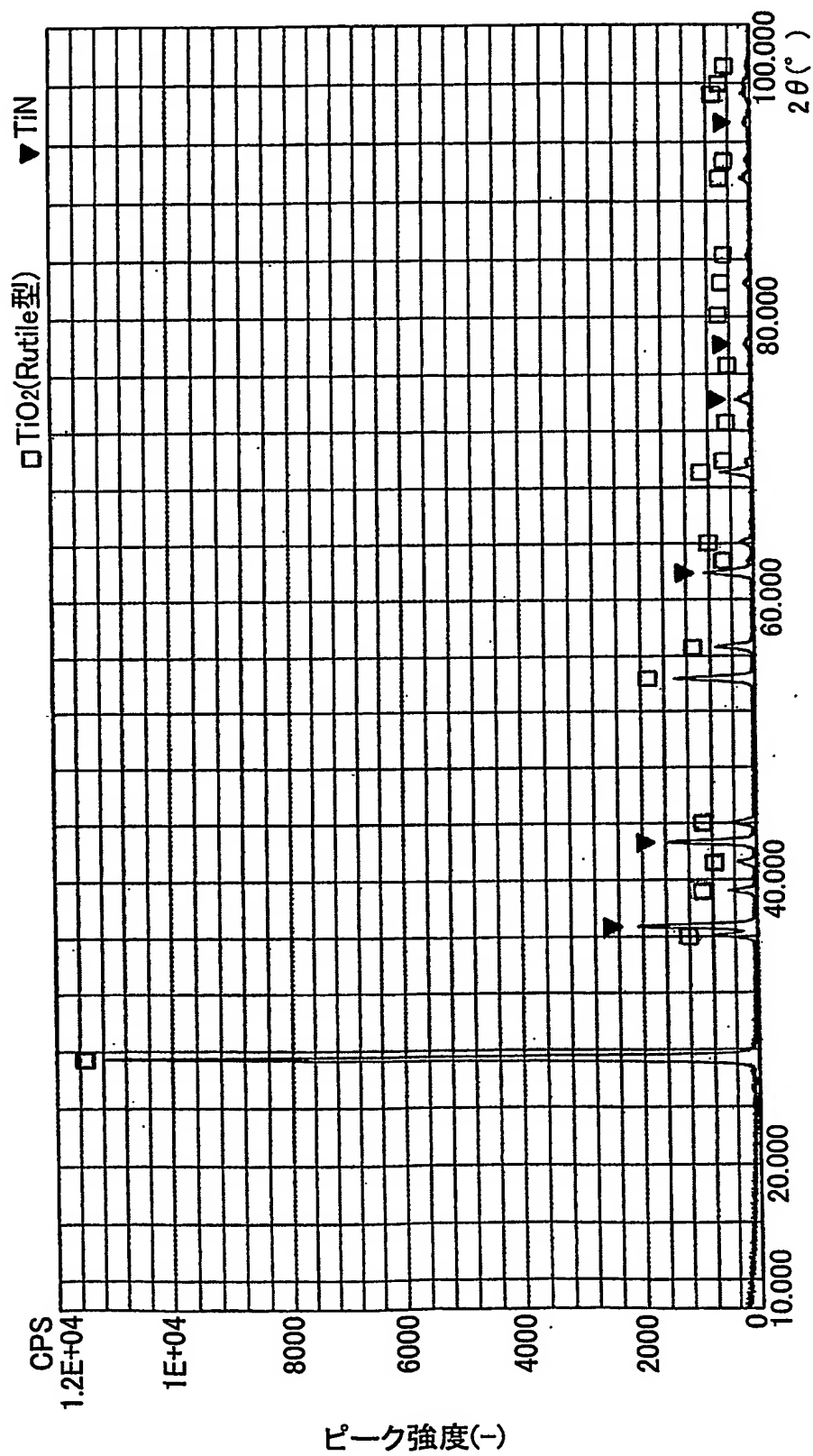


図 4

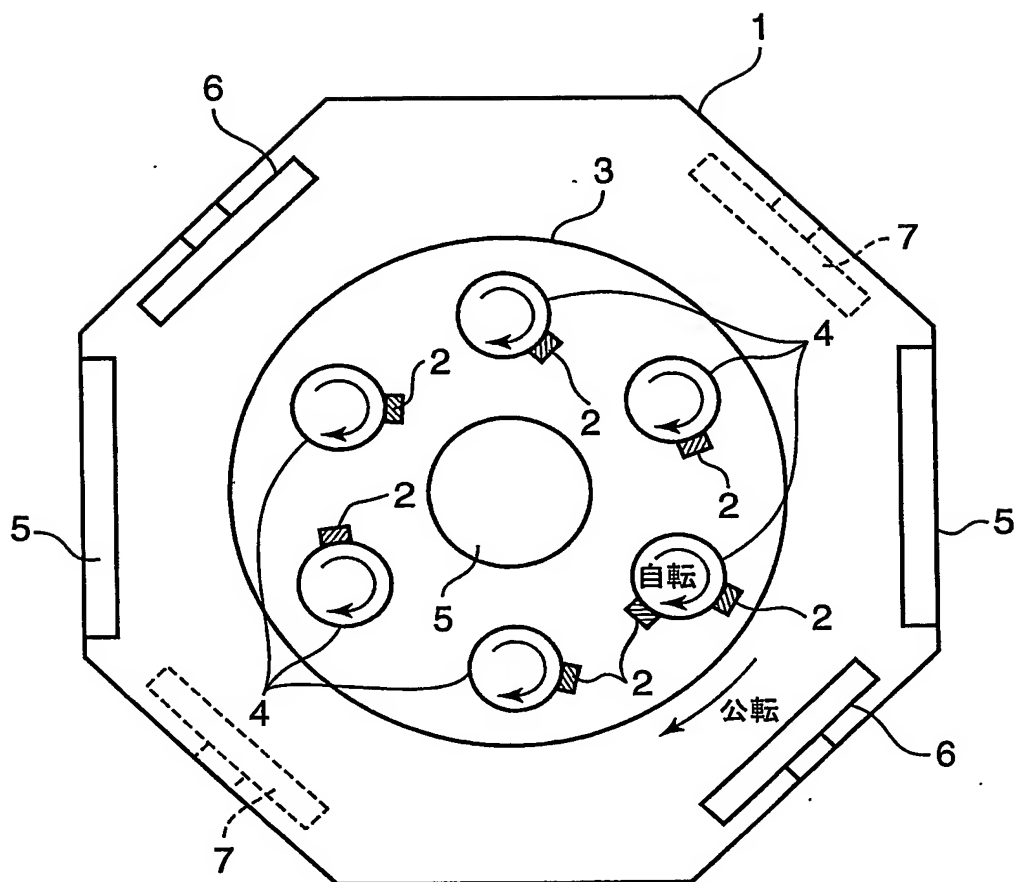


図 5

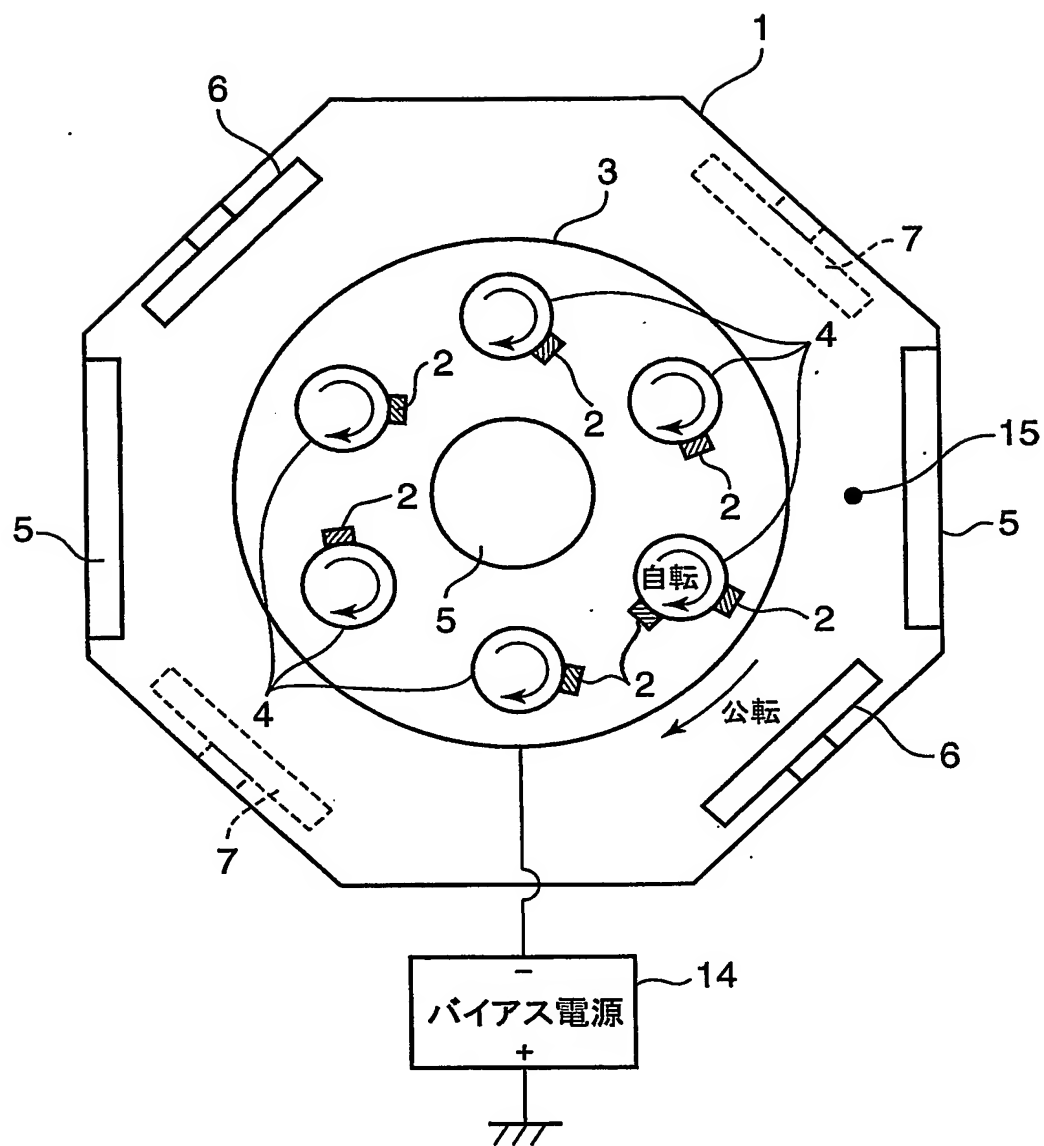


図 6

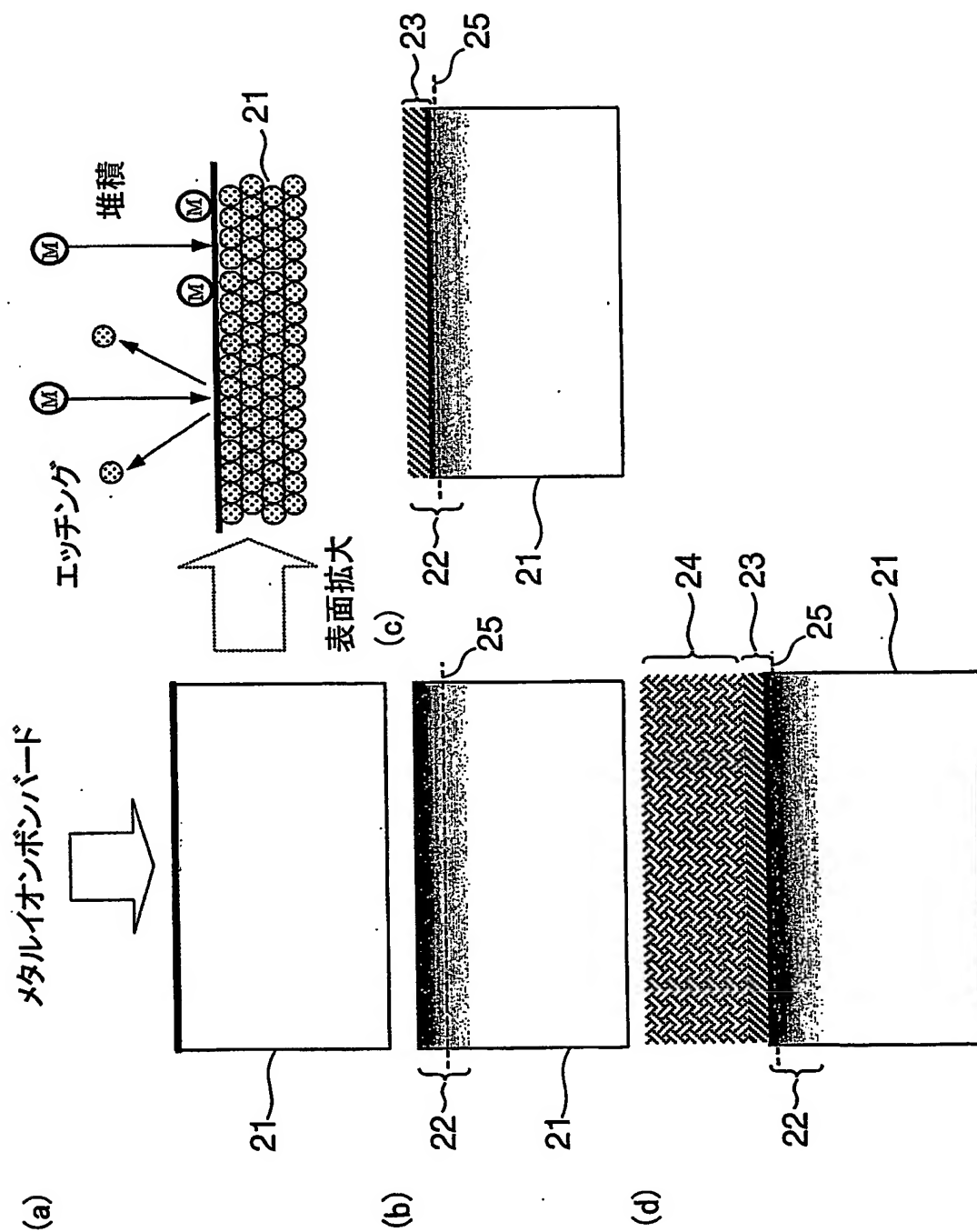




図 7

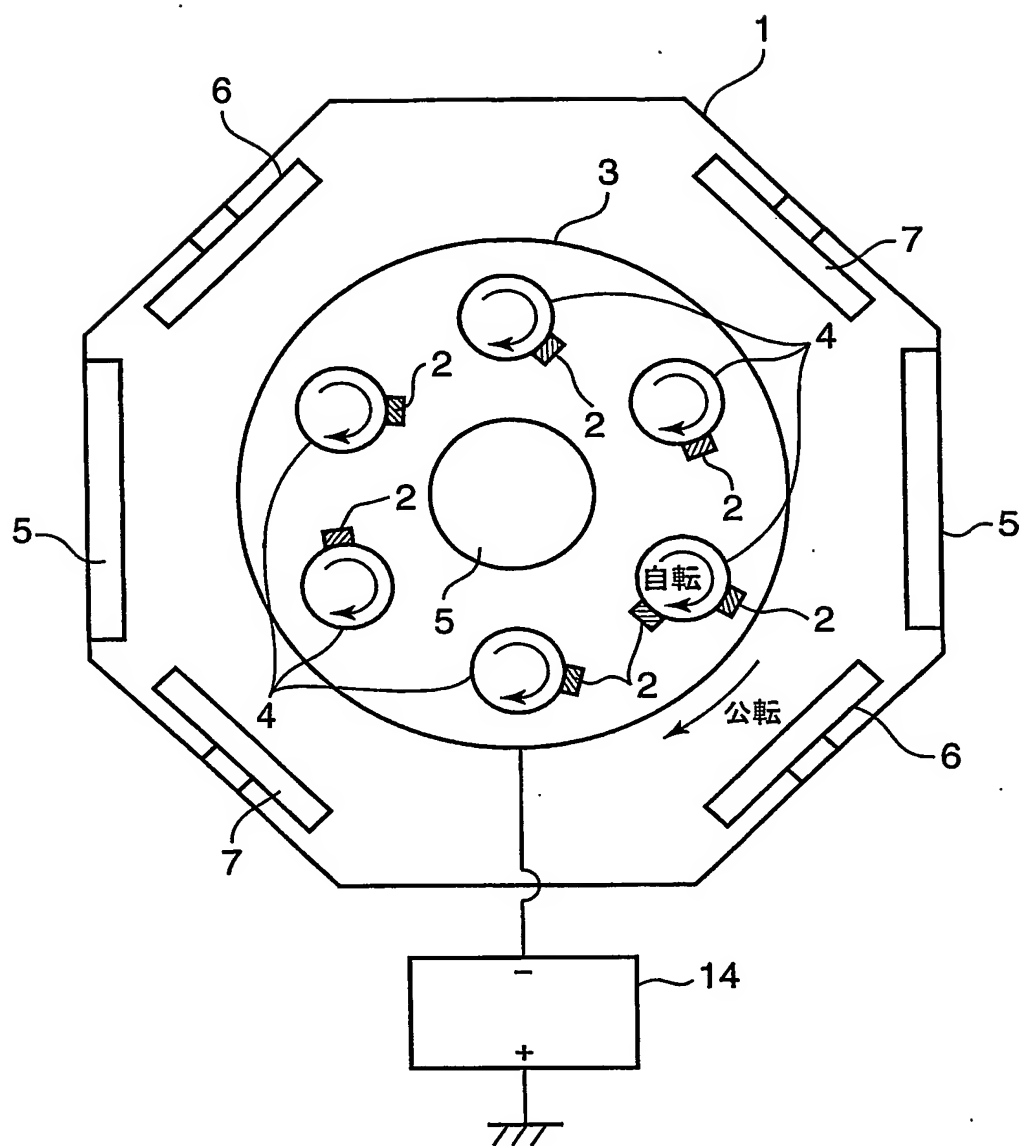


図 8

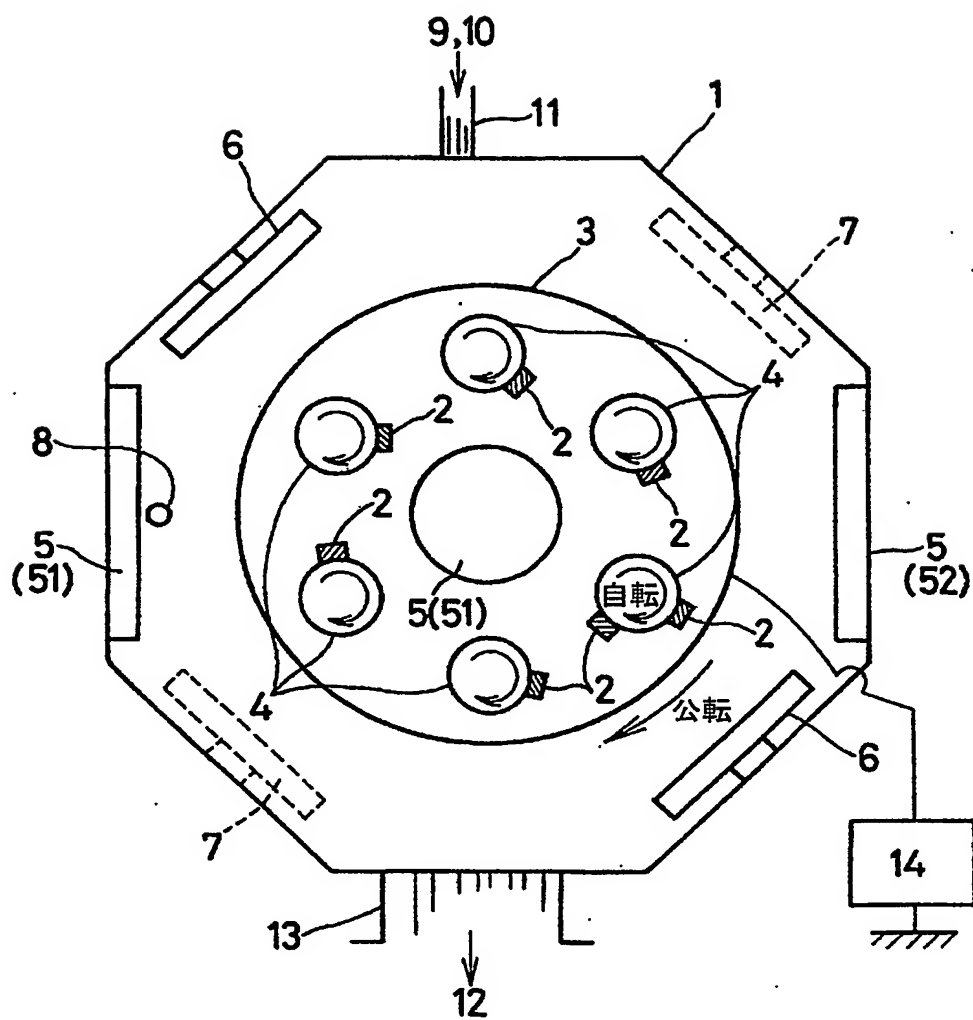


図 9

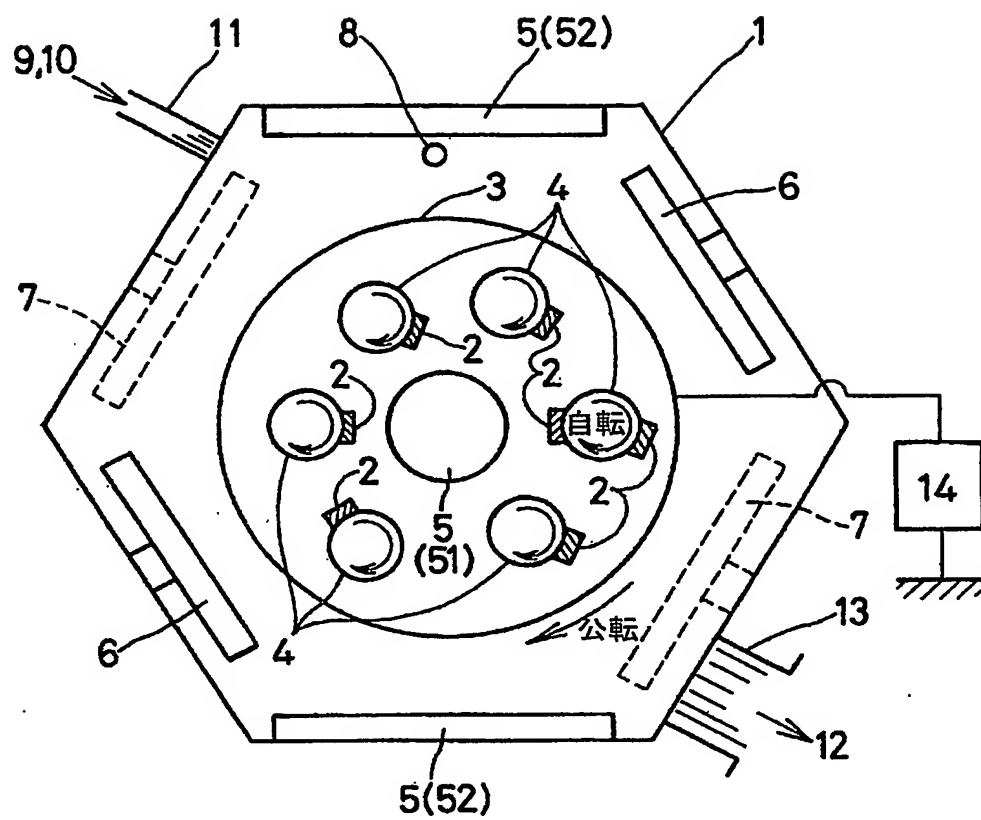


図 10

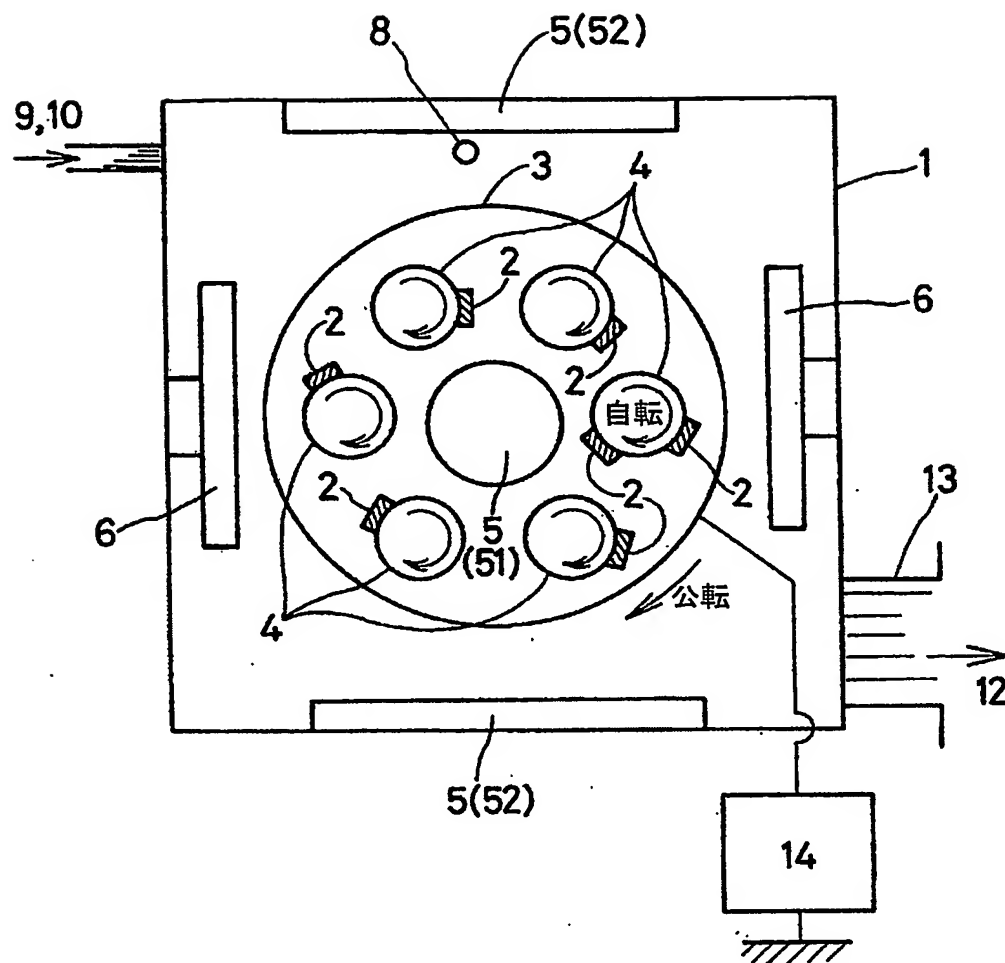


図 11

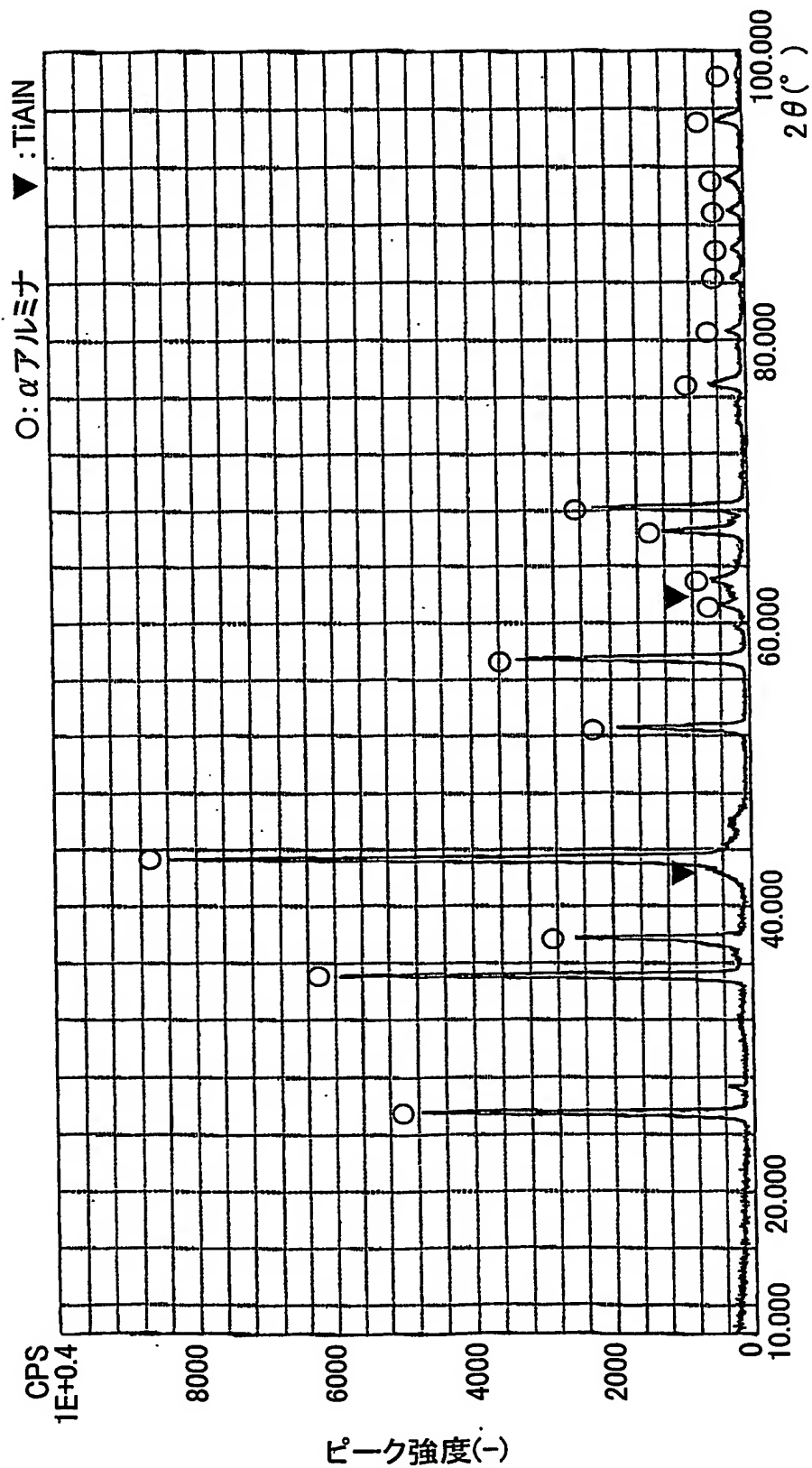


図 12

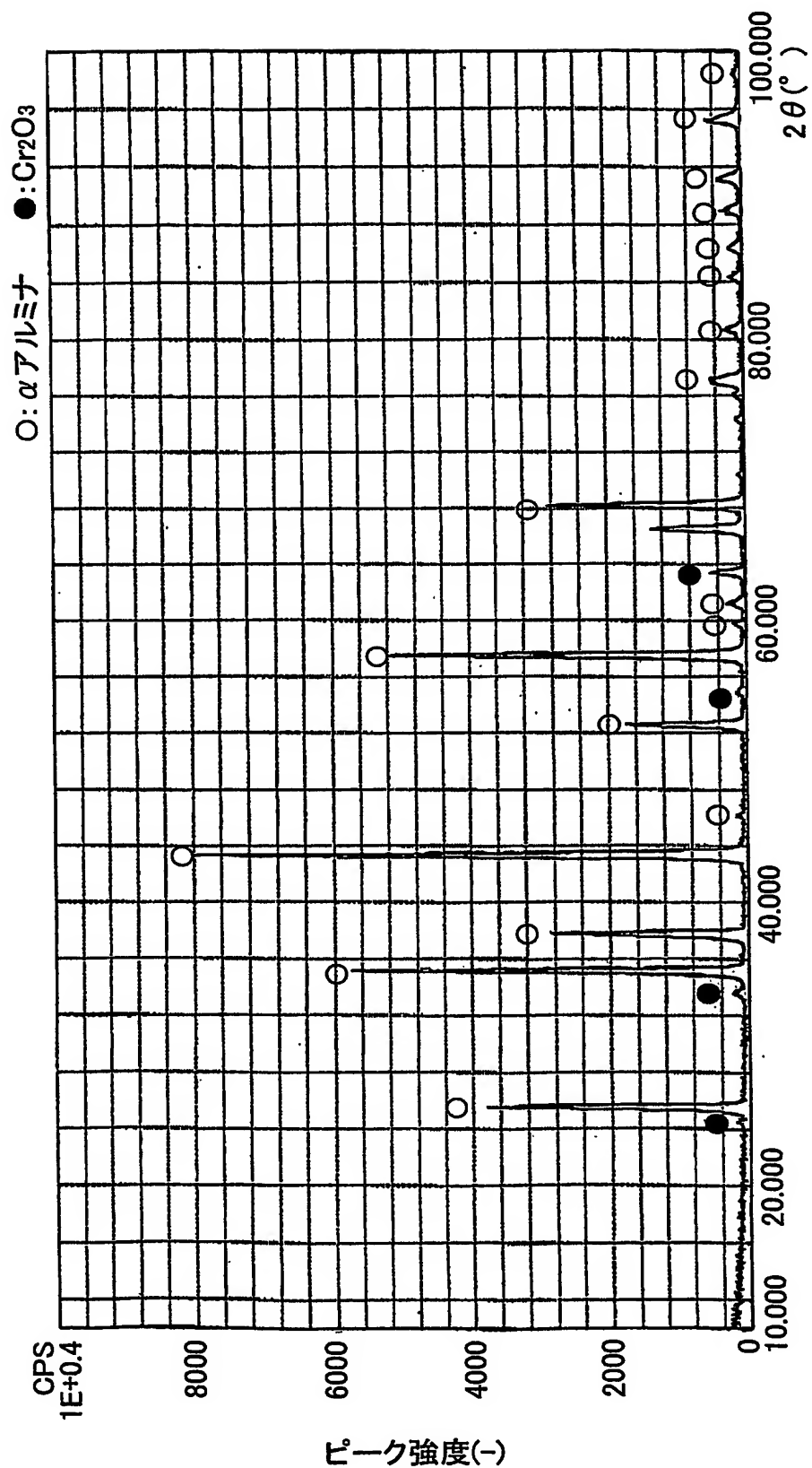


図 13

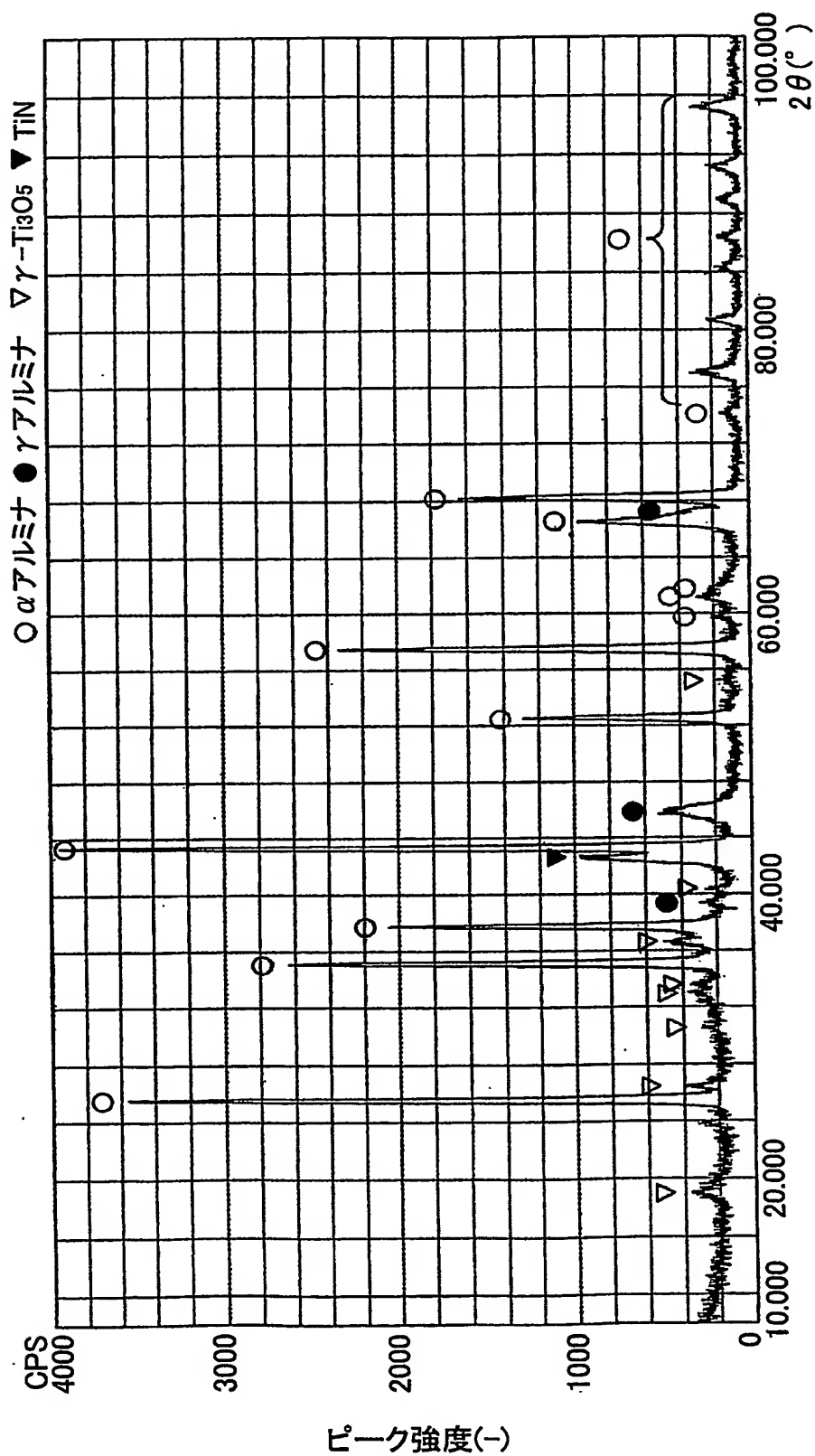


図 14

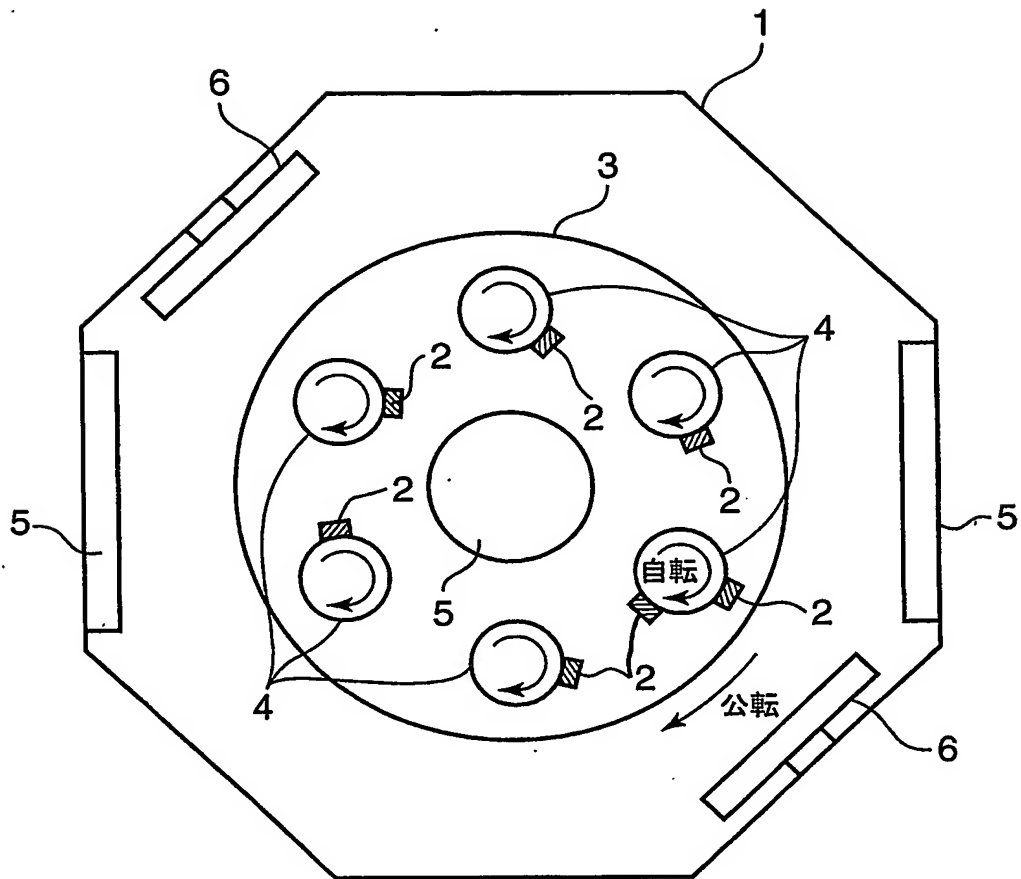




図 15

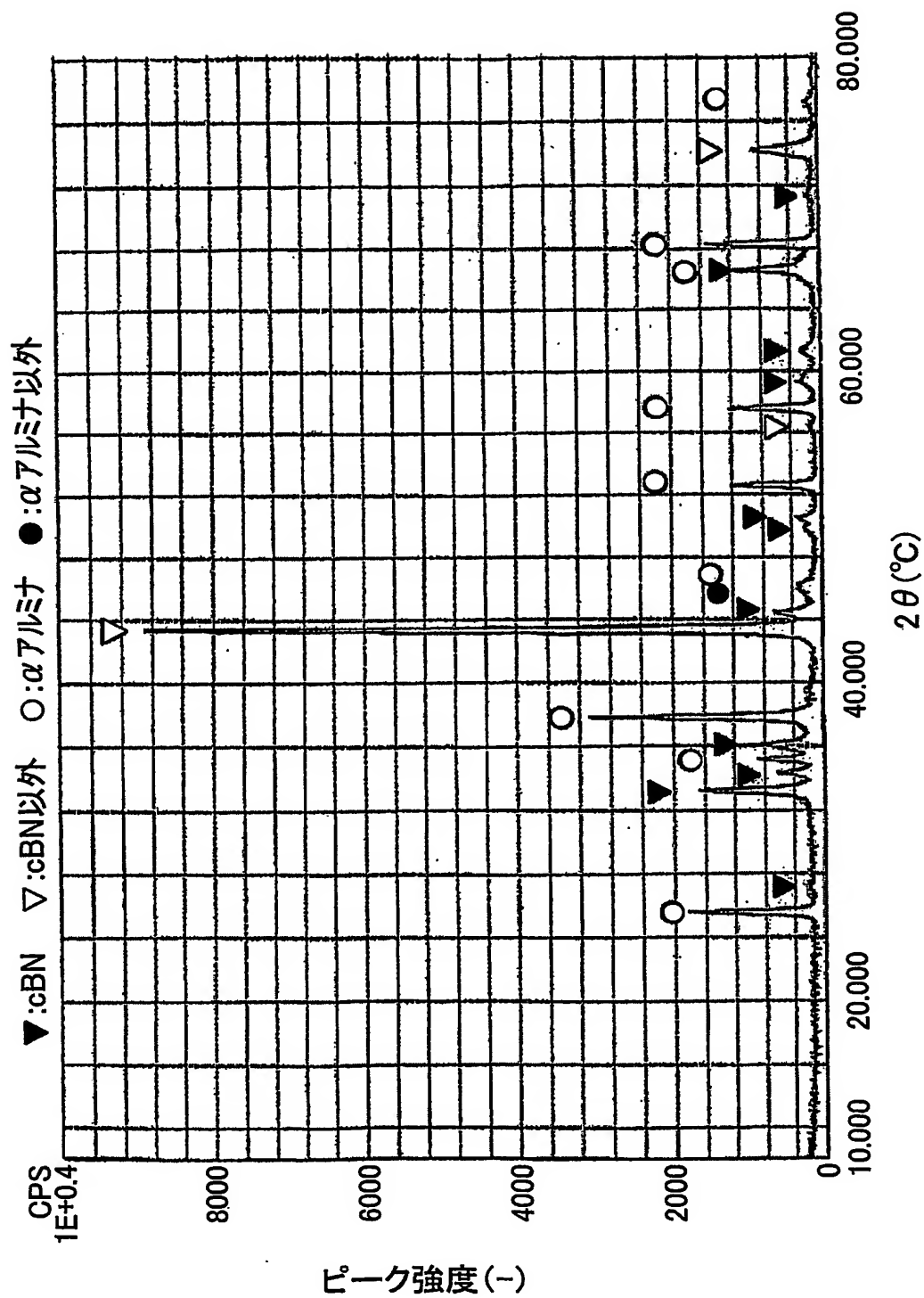


図 16

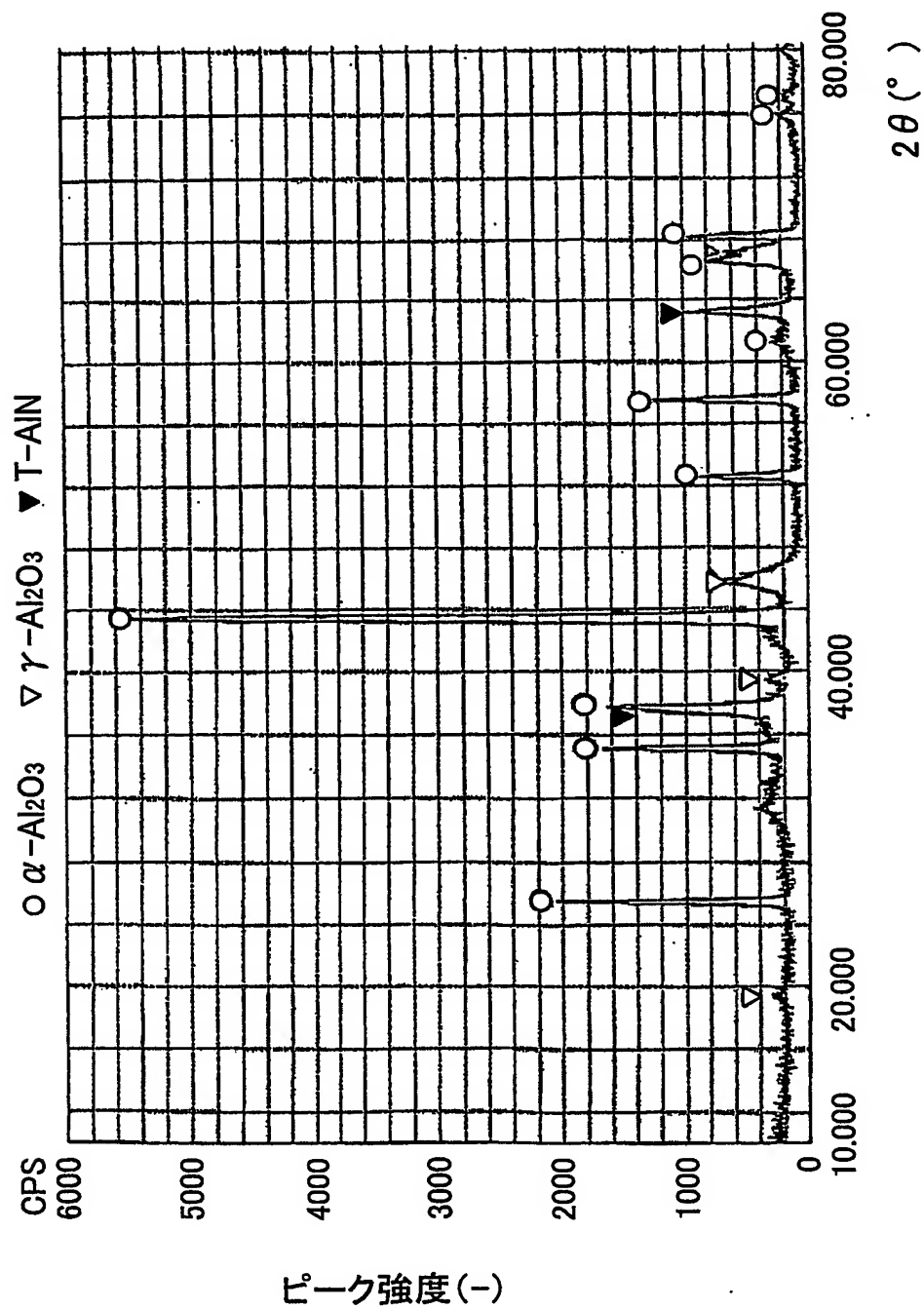


図 17

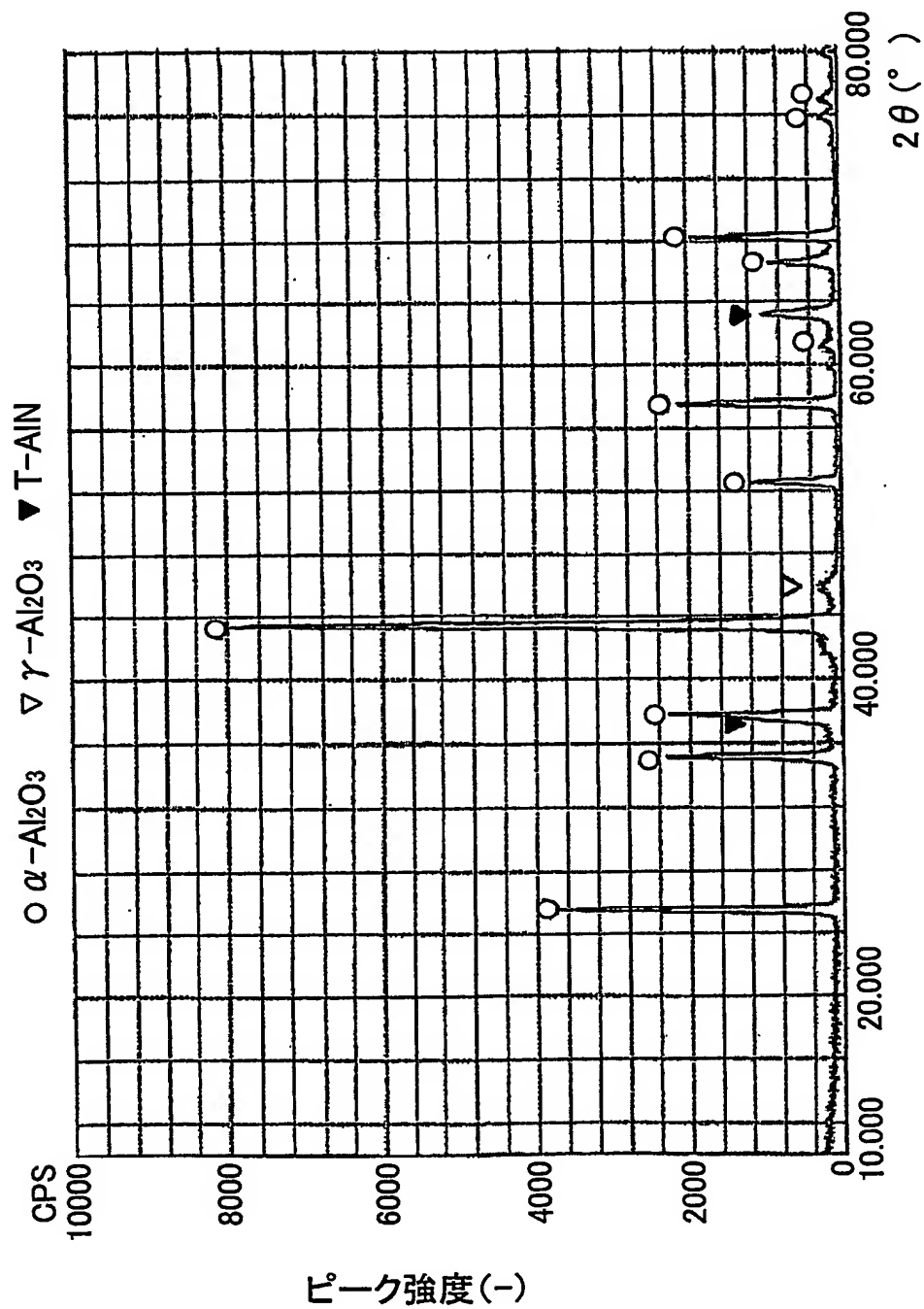


図 18

(a)



(b)



図 19

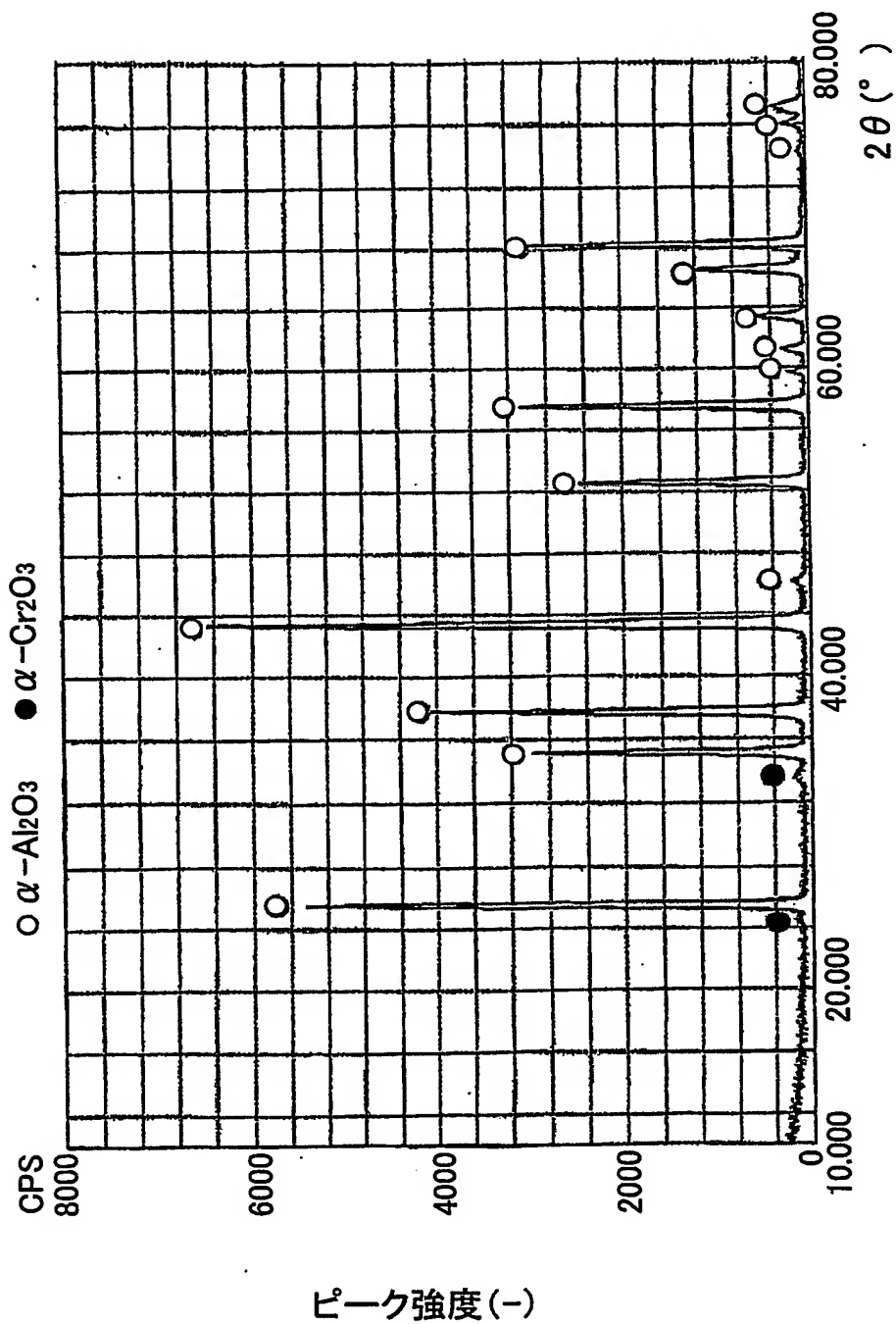


図 20

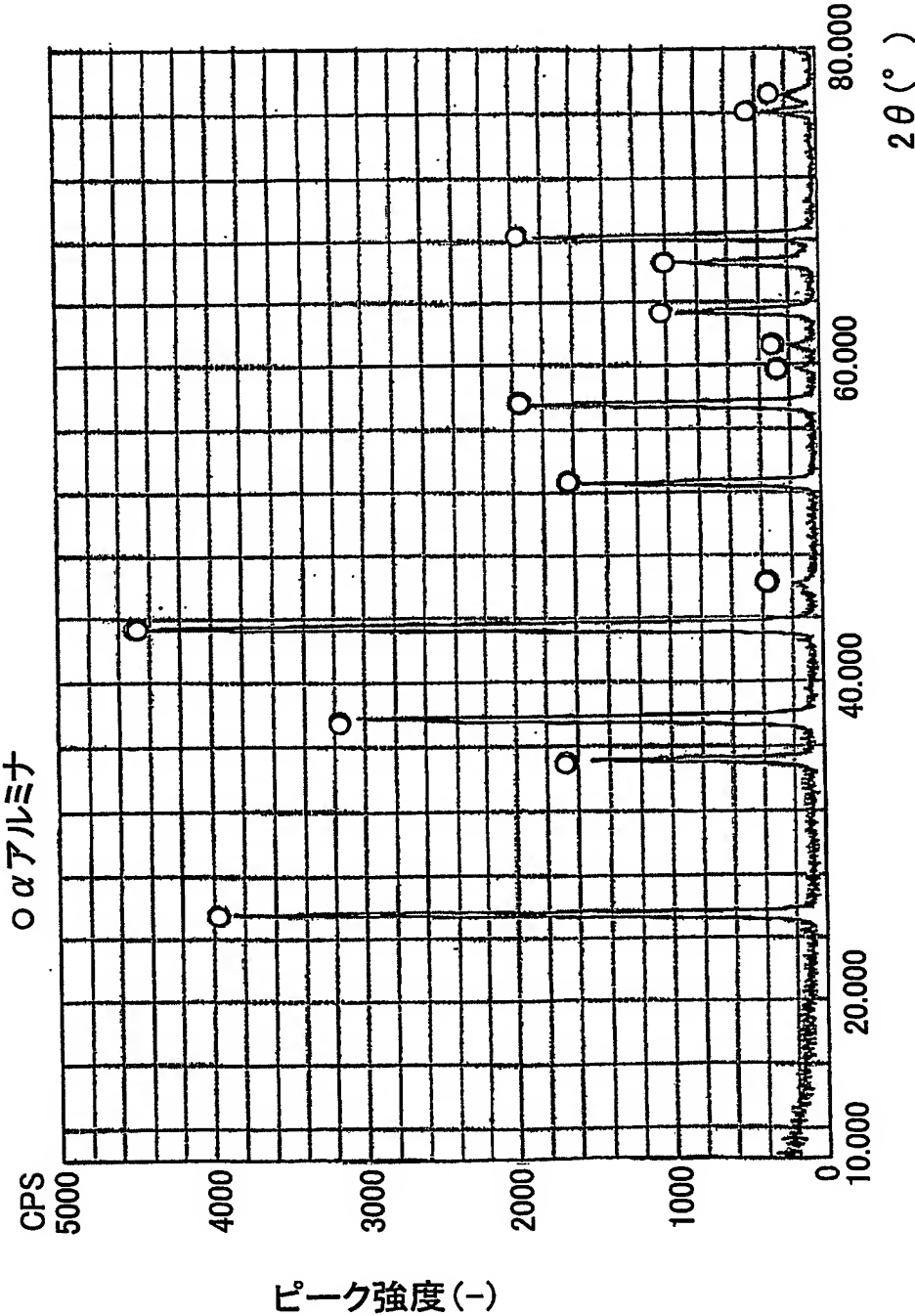


図 21

(a)



(b)

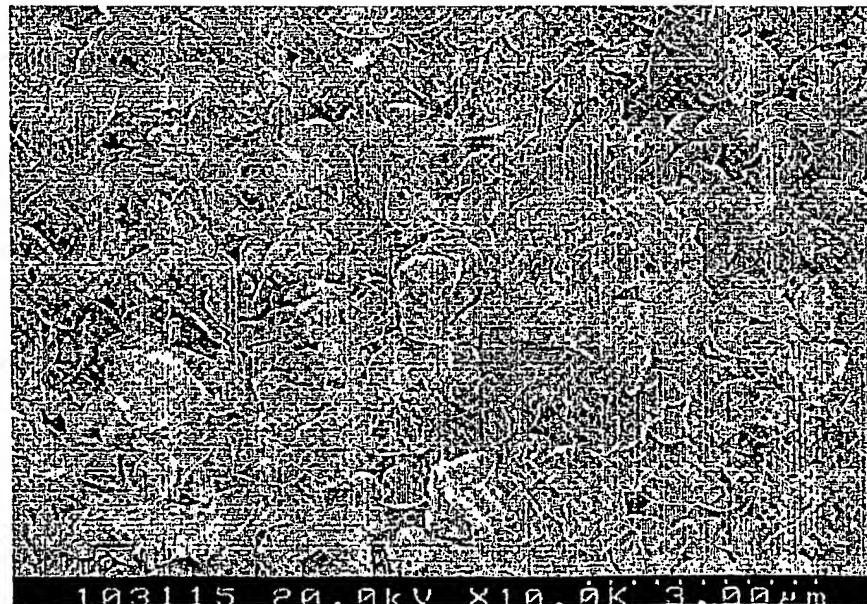


図 22

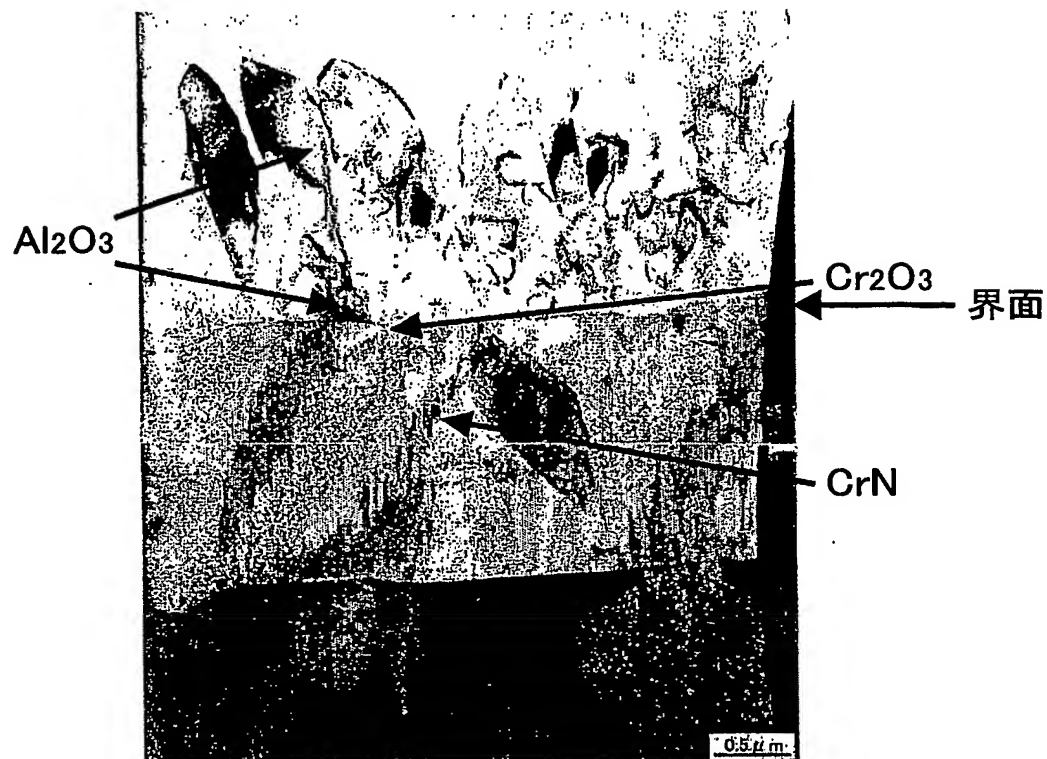




图 23

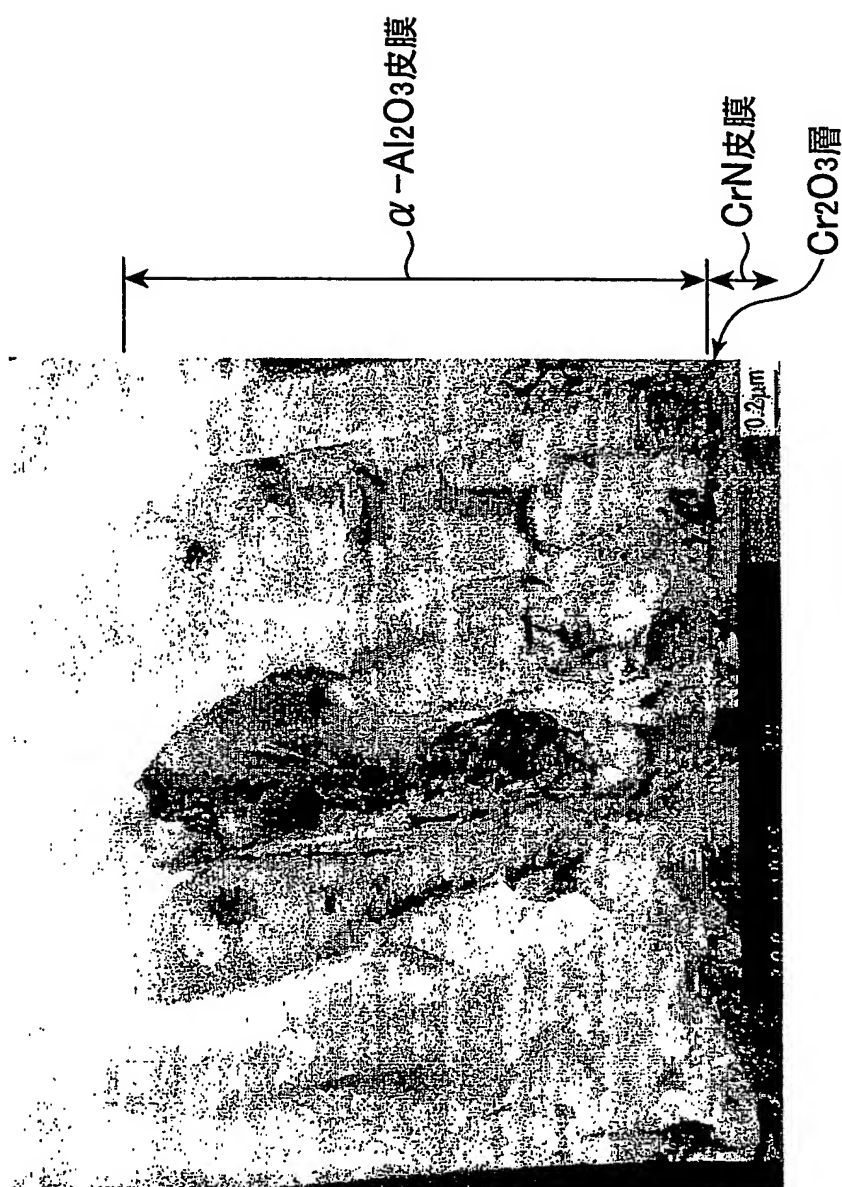
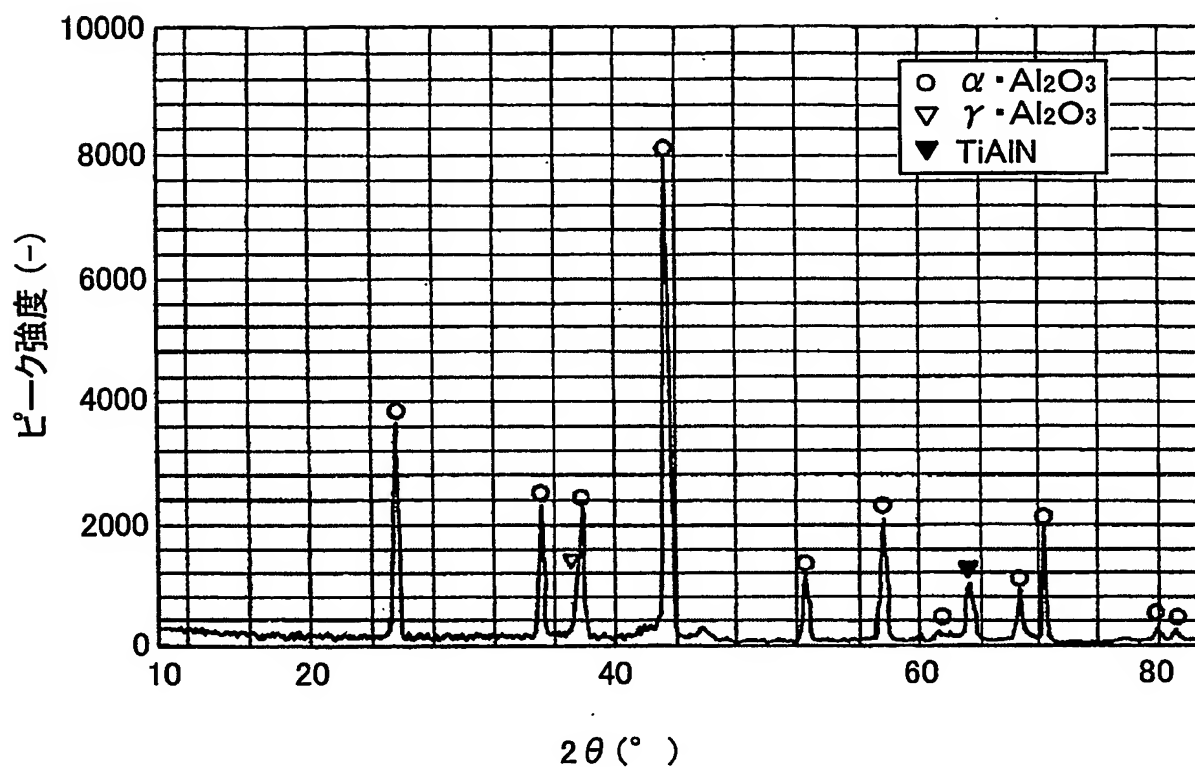


図 24



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10114

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C23C28/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C23C28/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1926-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2003 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2003 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2003 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages              | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A         | US 5851687 A (Sandvik AB.),<br>22 December, 1998 (22.12.98),<br>& JP 7-216549 A & EP 659903 A1  | 1-66                  |
| A         | JP 2000-218409 A (Mitsubishi Materials Corp.),<br>08 August, 2000 (08.08.00),<br>(Family: none) | 1-66                  |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
11 November, 2003 (11.11.03)

Date of mailing of the international search report  
25 November, 2003 (25.11.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C23C 28/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C23C 28/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926—1996年

日本国公開実用新案公報 1971—2003年

日本国登録実用新案公報 1994—2003年

日本国実用新案登録公報 1996—2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| A               | US 5851687 A (Sandvik AB)<br>December 22, 1998 & JP7-216549<br>& EP 659903 A1 | 1—66             |
| A               | JP 2000—218409 A (三菱マテリアル株式会社)<br>2000.08.08 (ファミリーなし)                        | 1—66             |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。


## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
11.11.03国際調査報告の発送日  
25.11.03

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
鈴木正紀  4E 8520  
電話番号 03-3581-1101 内線 3423